

Jornadas de Ciencia y Tecnología 2020

“50 aniversario”

de la

Universidad Tecnológica Nacional,

Facultad Regional San Francisco

Memoria de Trabajos

Autoridades

Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina

Rector: Ing. Héctor Eduardo Aiassa

Vicerector: Ing. Haroldo Tomás Avetta

Facultad Regional San Francisco – UTN

Decano: Ing. Esp. Alberto Toloza

Vice Decano y Director Dpto. Ingeniería en Sistemas de Información: Ing. Esp. Gabriel Cerutti

Subsecretaria General y Coordinadora Ingeniería Industrial: Ing. Carolina Apendino

Secretario Académico: Ing. Juan Calloni

Secretario de Extensión Universitaria y Cultura: Ing. Adrián Pagliano

Secretaria de Ciencia y Tecnología: Dra. Alfonsina E. Andreatta

Secretario Administrativo: Ing. Cesar D. Mina

Secretario de Asuntos Estudiantiles: Ing. Paulo Gianoglio

Subsecretario de Vinculación Tecnológica: Ing. Javier Saldarini

Subsecretario de Posgrado: Mag. Oscar Rete

Subsecretaria de Planeamiento Académico: Lic. Vanina Fraire

Subsecretario de Tec. de la Comunicación y la Información: Ing. Sergio Felissia

Directora de Recursos Humanos: Tca. María Angélica Navarro

Directora Académica: Tca. Analía Armando

Directora Administrativa: Lic. Patricia Marchetti

Director de mantenimiento y servicios generales: Tco. Froilán Juan Gimenez

Director Dpto. Ingeniería Electromecánica: Ing. Ernesto Galiano

Director Dpto. Ingeniería Electrónica: Mag. Gastón C. Peretti

Directora Dpto. Ingeniería Química: Ing. Paula Garnero

Director Dpto. Licenciatura en Administración Rural: Cdor. Daniel Roberto Ricci

Director Dpto. de Materias Básicas: Ing. Gustavo Yoaquino

Organiza:



MIEMBROS DEL COMITÉ ORGANIZADOR

Alfonsina Ester Andreatta

Claudia del Valle Mercol

Jessica Pamela Pettiti

Carina Beatriz Fernández

MIEMBROS DEL COMITÉ ACADÉMICO O CIENTÍFICO

Ing. Eduardo Galiano

Ing. Paula Garnero

Ing. Gustavo Yoaquino

Mg. Gastón Peretti

Cr. Daniel Ricci

Ing. Gabriel Cerutti

Dr. Diego Martín Ferreyra

Ing. Walter Tonini

Dra. Verónica Nicolau

Dra. María Eugenia Taverna

Ing. Raúl Marlatto

Ing. Matías Raspo

Ing. Emanuel Bernardi

Dr. Javier Redolfi

Mg. Juan Carlos Calloni

Ing. Javier Vignolo

Cra. Maricel Rovasio

Ing. Carolina Apendino

Ing. Stella Baravalle

Ing. Diego Cocconi

Dra. Alfonsina Ester Andreatta

Ing. Guillermo Velazquez

Jornadas de Ciencia y Tecnología 2020

“50 aniversario”

de la

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad
Regional San Francisco

Memoria de Trabajos

Alfonsina Ester Andreatta, Jessica Pamela Pettiti, Claudia del Valle Mercol,
Carina Beatriz Fernández
(Compiladoras)

San Francisco, Córdoba - Argentina, Septiembre de 2020

Jornadas de Ciencia y Tecnología 2020 50 aniversario de la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco: 23 y 24 de Septiembre de 2020 / A.E. Andreatta, J.P. Pettiti, C.dV. Mercol, C.B. Fernández; compilado por A.E. Andreatta, J.P. Pettiti, C.dV. Mercol, C.B. Fernández.- 1a ed.- Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional San Francisco, 2020.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-950-42-0201-1

1. Ingeniería. 2. Ciencias Tecnológicas. I. A.E. Andreatta, J.P. Pettiti, C.dV. Mercol, C.B. Fernández, comp.
CDD 607.3

Jornadas de Ciencia y Tecnología 2020 “50 aniversario” de la Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional San Francisco
23 y 24 de Septiembre de 2020

Memorias de trabajo

Diseño de Tapa: María Laura Vaudagna

ISBN 978-950-42-0201-1



OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE REACCIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METIL FENIL SULFURO

G.P. Orteni; L.B. Pierella; C. Leal Marchena*

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – CONICET – UTN-FRC. Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro Marcelo López, Ciudad Universitaria, Córdoba.

*E-mail de contacto: cleal@frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La oxidación selectiva de sulfuros para la obtención del correspondiente sulfóxido y/o sulfona es una transformación importante en química fina. Los sulfóxidos y las sulfonas son moléculas intermediarias de síntesis de otros compuestos de gran utilidad, como antiulcerosos, antibacterianos y antifúngicos, entre otros (Drabowski et al., 1994). Resultan de particular interés ambiental las sulfonas, dado que la misma posee mayor biodegradabilidad que el correspondiente sulfuro de partida (De Weber y Verachtert, 1997). Desde un punto de vista ambiental y económico el uso de peróxido de hidrógeno como oxidante es particularmente útil debido a la seguridad de almacenamiento y operación, bajo costo y sólo genera agua como subproducto. Sin embargo, sin la presencia de un catalizador la oxidación de moléculas órgano-sulfuradas con peróxido de hidrógeno requiere altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados (Frenzel et al., 20108).

Se ha reportado el empleo de numerosos catalizadores en la oxidación de moléculas orgánicas: heteropoliácidos, zeolitas y óxidos mixtos, entre otros (Frenzel et al., 2018; Kon et al., 2013). Los óxidos mixtos con estructura perovskita presentan diferentes distribuciones que generan vacancias de oxígeno, las cuales juegan un papel importante en las reacciones de óxido-reducción. Conjuntamente con el desarrollo de los materiales catalíticos, la importancia de optimizar las condiciones de reacción nos permite que los procesos sean más rápidos, se requieran menores temperaturas, cantidades de reactivos y oxidantes, además de mejorar la conversión y selectividad hacia el producto deseado en condiciones de reacción suaves.

En el presente trabajo se presenta el estudio de optimización de condiciones de reacción empleando un óxido mixto con estructura perovskita (KTaO_3) como catalizador en la oxidación selectiva de metil fenil sulfuro. Para optimizar la selectividad hacia la sulfona, se evaluarán: concentración de oxidante, reacción temperatura, cantidad de catalizador, naturaleza del oxidante y el solvente.

MÉTODOS

La oxidación catalítica de metil fenil sulfuro (MFS, Sigma-Aldrich) con peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30%*p/v*, Cicarelli) se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pyrex (capacidad 25 cm^3), sumergido en un baño termostático

equipado con un condensador a reflujo, termómetro y con agitación magnética vigorosa. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. Los productos fueron extraídos del reactor con una jeringa a través de un septum y antes de ser analizados fueron filtrados para separar el catalizador. Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa (CG) empleando un cromatógrafo Perkin Elmer 500 y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A). El óxido mixto con estructura perovskita (KTaO_3) se sintetizó por otra línea de trabajo de nuestro laboratorio.

RESULTADOS

Efecto de la cantidad de oxidante

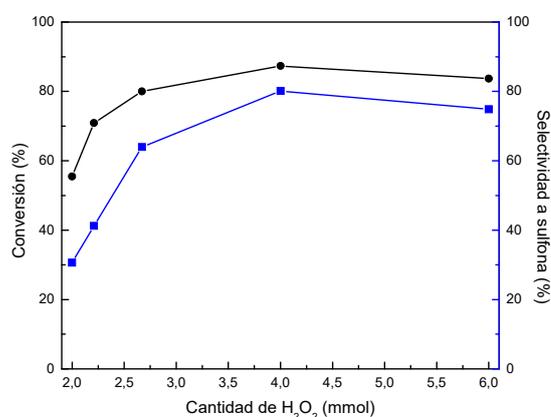


Fig. 1. Efecto de la cantidad de oxidante en la conversión de MFS y selectividad. *Condiciones de reacción:* T: 60°C; MFS: 2mmol; Solvente: acetonitrilo; cant. de catal.: 20 mg; tiempo: 240 min.

Se varió la concentración de oxidante (H_2O_2) de 2 mmol a 6 mmol, y los resultados se presentan en la Fig. 1. La efectividad del H_2O_2 como oxidante activo fue corroborado debido a que casi no se logró la conversión en su ausencia (~1.5%). Para bajas concentraciones de H_2O_2 la conversión final de MFS, así como la selectividad hacia metil fenil sulfona resultaron bajas. Esto se atribuye a la disminución de la efectividad de oxidante en el medio de reacción. La conversión final aumentó de 55.5% a 87.4%, y la selectividad hacia la sulfona de 30.7% a 80.1%, cuando la concentración de oxidante aumentó de 2 mmol a 4 mmol respectivamente. Cuando se usaron 6 mmol de H_2O_2 , la conversión y selectividad disminuyeron ligeramente debido

a una dilución de la mezcla de reacción por la presencia de una mayor cantidad de moléculas de agua en solución (Maurya et al., 2007).

Efecto de la temperatura de reacción

Se evaluaron cinco temperaturas de reacción diferentes y los resultados se presentan en la Tabla 1. La conversión final resultó mayor cuando la temperatura de reacción aumentó de 20°C a 60°C, además se mejoró la selectividad hacia la sulfona, en línea con lo reportados por otros autores. A bajas temperaturas, en la oxidación catalítica de sulfuros se obtienen altas selectividades hacia sulfóxidos y a elevadas temperaturas, hacia las sulfonas (Martausová et al., 2018). A pesar de que la selectividad hacia metil fenil sulfona aumenta ligeramente a 80°C, la disminución en la conversión total se atribuye al consumo de H₂O₂ en una reacción de autodescomposición paralela, favorecida a altas temperaturas.



Tabla 1. Conversión y selectividades en función de la temperatura de reacción

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		Sulfóxido	Sulfona
20	60	40	60
40	66	36	64
50	77	29	71
60	87	20	80
80	84	17	83

Condiciones de reacción: MFS: 2mmol; H₂O₂: 4 mmol, Solvente: acetonitrilo, cant. de catal.: 20 mg; tiempo: 240 min.

Efecto de la cantidad de catalizador

Para la reacción no catalítica, la conversión final fue de ~10%, con una selectividad de 52.7% hacia el sulfóxido y 47,3% hacia sulfona, atribuido a la naturaleza de electrófilo débil del H₂O₂. Al agregar 20 mg de catalizador, la conversión final se incrementó significativamente alcanzando la más alta conversión (87,4%) con una selectividad de 80,1%. Por lo tanto, el catalizador no sólo mejoró la conversión final, sino también la selectividad hacia el sulfona. Un aumento adicional en la cantidad de catalizador (50mg y 100mg) no generó ninguna mejora en la conversión final; por el contrario, la disminuyó (60% y 22%, respectivamente). Bezaatpour et al. (2007) informaron que mayores cantidades de catalizador producen descomposición de H₂O₂ (según (1)).

Efecto de la naturaleza del solvente

Se evaluaron solventes con diferentes polaridades: agua, metanol, 2-propanol, n-hexano, acetona y acetonitrilo. Cuando se utilizó n-hexano y agua como solventes, no fue posible obtener una fase líquida homogénea y casi no se obtuvo conversión, 15,2% y 19,5% respectivamente. Para los otros solventes, la conversión final sigue el siguiente orden: acetonitrilo (87.4%)> metanol (78,2%)> etanol (61,9%)> 2-propanol (58,5%), atribuido a la valores de constantes dieléctricas: 37.5D,

32.6D, 24.3D y 18.7D, respectivamente. La mayor conversión obtenida en acetonitrilo con el respeto a otros solventes puede explicarse en términos de polaridad, dado que mayor valor de constante dieléctrica favorece el contacto gracias al carácter hidrofílico de las perovskitas, independientemente de la aproticidad o proticidad de la solvente.

CONCLUSIONES

Se evaluaron diferentes condiciones de reacción en la oxidación selectiva de metil fenil sulfuro a los fines de optimizar las mismas, con el propósito de maximizar la conversión y selectividad a la correspondiente sulfona, empleando como catalizador óxido mixto con estructura perovskita. Se determinó que empleando 4mmol de H₂O₂ como agente oxidante, 60°C de temperatura de reacción, 20 mg de catalizador y acetonitrilo como solvente se obtiene la mayor conversión (87,4%) con una selectividad de 80,1% hacia el producto de interés, sulfona.

REFERENCIAS

- Bezaatpour, A., Askarizadeh, E., Akbarpour, S., Amiria, M. and Babaei, B. "Green oxidation of sulfides in solvent-free condition by reusable novel Mo(VI) complex anchored on magnetite as nanocatalyst with eco-friendly H₂O₂", *Mol. Catal.*, **436**, 199-209, (2007).
- De Wever, H. and Verachtert, H. "Biodegradation and toxicity of benzothiazoles", *War. Res.* **31**, 2673-2684 (1997).
- Drabowski, J., Kielbasinski, P., Mikolajczyk, M., *Synthesis of Sulfoxides*, John Wiley and Sons, New York, (1994).
- Frenzel, R, Romanelli, G. and Pizzio, L. "Novel catalyst based on mono- and divanadium substituted Keggin polyoxometalate incorporated in poly(acrylic acid-coacrylamide) polymer for the oxidation of sulfides", *Mol. Catal.* **457**, 8-16 (2018).
- Kon, Y, Yokoi, T., Yoshioka, M., Uesaka, Y., Kujira, H., Sato, K. and Tatsumi, T. "Selective oxidation of sulfides to sulfoxides over titanosilicates having an MWW structure with H₂O₂ under organic solvent-free conditions", *Tetrahedron Lett.* **54**, 4918-4921 (2013).
- Martausová, I., D., Cvejn, D., Martaus, A., Lacný, Z. and Přeč, J. "Catalytic activity of advanced titanosilicate zeolites in hydrogen peroxide S-oxidation of methyl (phenyl)sulfide", *Catal. Today* **324**, 144-153 (2018).
- Maurya, M., Chandrakar, A. and Chand, S. "Zeolite-Y encapsulated metal complexes of oxovanadium(VI), copper(II) and nickel(II) as catalyst for the oxidation of styrene, cyclohexane and methyl phenyl sulfide", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **274**, 192-201 (2007).