



Nanotubos de titanatos contendo metais de transição aplicados na condensação de Knoevenaguel

Bruno S. Bessa¹, Alcineia C. Oliveira¹, Josué M. Filho², Bartolomeu C.V. Neto³

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus Pici-940, 60455760, Fortaleza-CE.

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Campus Pici-922, 60455900, Fortaleza-CE.

³ Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, 60049550, Teresina-PI.

RESUMO - A síntese e caracterização de nanotubos de titanatos intercalados com metais de transição (Al^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} e Co^{2+}) foram investigadas. Os sólidos foram caracterizados quanto as suas propriedades físico-químicas por Microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. A atividade catalítica dos sólidos na reação de Knoevenaguel foi estudada a 30°C, usando razão molar BUT/CAE = 1. Os resultados mostraram que a estrutura e morfologia dos materiais foram preservadas, após a reação. O sólido contendo crômio (CrTNT) foi o mais ativo na reação apresentando conversão de butiraldeído de 26,2% devido as suas características estruturais, texturais e propriedades redox.

Palavras Chave: Nanotubos de Titanatos; Reação de Knoevenaguel; Íons Intercalados; Caracterizações.

1. Introdução

A reação de Knoevenaguel tem importância industrial para a produção de ésteres α,β insaturados de cadeias carbônicas longas. Esses últimos são utilizados comercialmente como intermediários químicos valiosos em química fina, na indústria farmacêutica, de aromas e de polímeros [1]. A referida reação (Figura 1) ocorre entre um aldeído ou cetona na presença de compostos que tenham grupos metilênicos ativados via catálise ácido-base ou redox [1,2]. O etil-2-ciano-3-propilacrilato - (ECPA) - é o principal produto da reação.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



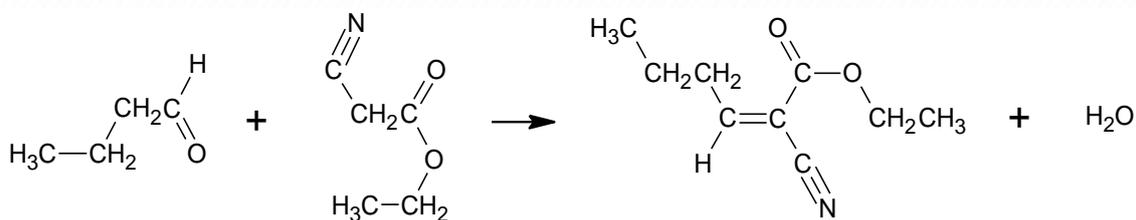


Figura 1. Representação esquemática da reação de Knoevenaguel.

O uso de catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis, tais como CuCl_2 , ZnCl_2 e LaCl_3 é promissor na reação; no entanto estes materiais acarretam na polimerização e/ou processos onerosos de água para a separação do catalisador [3]. Desta forma, o uso de catalisadores heterogêneos na reação tais como os nanotubos de titanatos modificados por metais (Al^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} e Co^{2+}) são desejáveis. As propriedades redox e a presença de sítios de Brønsted (OH^-) na superfície externa e interna dos nanotubos podem propiciar um mecanismo alternativo para a reação [4], contribuindo para um melhor desempenho catalítico.

2. Experimental

Síntese dos catalisadores

A metodologia empregada baseou-se em trabalhos prévios [1,2]. Adicionou-se cerca de 1,2g de TiO_2 (anatase) em uma solução de NaOH 10 mol.L^{-1} , sob agitação, por 30min. A solução resultante foi transferida para uma autoclave munida de copo de teflon a 160°C durante 72h. Realizou-se a troca iônica dos nanotubos de titanatos sódicos (NaTNT), utilizando-se cerca de 100 mg de NaTNT em uma solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por 24h. O produto obtido foi lavado até a completa remoção dos íons Cl^- com $\text{pH} = 7$, sendo, sequencialmente, seco em uma estufa a 60°C [2]. Após troca iônica, as amostras obtidas foram denominadas de AlTNT, NiTNT, CrTNT e CoTNT, respectivamente devido à presença dos íons Al^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} e Co^{2+} .

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS (MEV-EDS). Os sólidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), utilizando-se o difratômetro Bruker D8 Advance com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40mA e 40kV), na faixa de $2\theta = 5^\circ$ a 70° . Os espectros Raman foram obtidos através do equipamento LabRam HR Horiba Scientific, usando o laser de 785 cm^{-1} , e filtro D1. As isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas através do equipamento BelSORP-Mini II. As propriedades texturais foram medidas através da área superficial dos sólidos método Brunauer-Emmett-Teller - (BET), volume e diâmetro de poros método Barrett-Joyner-Halenda - (BJH). As micrografias foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio eletrônico Tecnai 20 da FEI. As imagens de microscopia de varredura acoplada EDS (MEV-EDS) foram realizadas em equipamento Quanta-FEG FEI.

Teste Catalítico na Reação de Condensação Knoevenaguel

Os nanotubos de titanatos sintetizados foram avaliados, cataliticamente, na condensação Knoevenaguel a 30°C , durante 4h. Cerca de 30 mg foram inseridos em reator de vidro utilizando-se a razão molar de butiraldeído e ciano acetato de etila de 1:1. O produto formado foi injetado em um cromatógrafo gasoso G-8000 (Intercrom).

3. Resultados e Discussão

DRX

Os Difractogramas de DRX dos sólidos são mostrados na Figura 2. Observa-se que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [2,5] foi formada sobre todos os catalisadores. A troca de íons Na^+ por outros cátions não afetou a cristalinidade dos nanotubos como-sintetizados (Figura 2a). Isto ocorre visto que a troca de íons tais como $r(\text{Al}^{3+}) = 53\text{pm}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 70\text{pm}$, $r(\text{Cr}^{2+}) = 84\text{pm}$ ou $r(\text{Co}^{2+}) = 70\text{pm}$, que possuem raio atômico menor que o Na^+ (102pm) [6], não afeta a estrutura dos sólidos. Adicionalmente, o íon inserido no sólido CrTNT possui o maior raio iônico; por conseguinte, o material tem uma maior distância interparedes (Tabela 1).

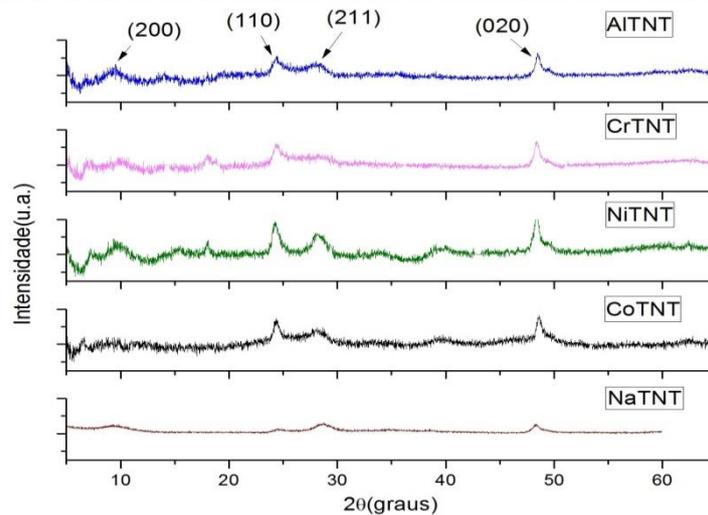


Figura 2. Difratogramas dos sólidos como-sintetizados.

Espectroscopia Raman

O espectro Raman da amostra AITNT (Figura 3) mostra os principais modos dos nanotubos de titanatos localizados em 158 (E_{1g}), 195 (E_g), 276 (A_g), 445 (B_{1g}), 656 (A_{1g}), 698 (A_g) e 908 (B_g) cm^{-1} . Os modos 445, 656 e 698 estão associados às vibrações de Ti-O-Ti oriundos das vibrações do octaedro TiO_6 , enquanto os modos próximos de 158, 195 e 276 são atribuídos as camadas de Na-O-Ti [7,8].

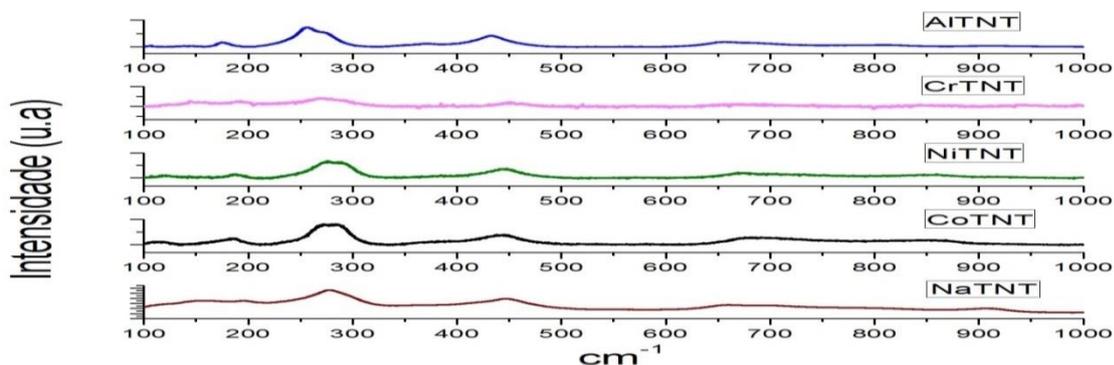


Figura 3. Espectros Raman das amostras.

TEM, MEV-EDS

Nota-se através da micrografia de TEM que a amostra possui morfologia tubular e que a presença do metal trocado não alterou a estrutura do sólido, em concordância dos resultados de DRX e espectroscopia Raman. A micrografia de MEV (Figura 4-b) sugere que o sólido se encontra aglomerado em algumas regiões.

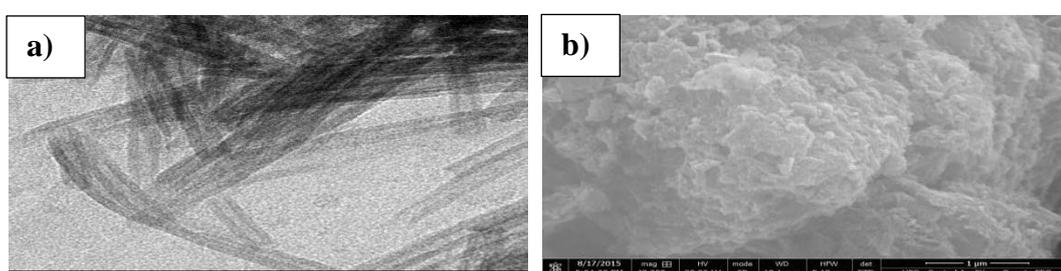


Figura 4. a) Micrografia de TEM da amostra CrTNT. b) MEV da amostra AlTNT

Na Tabela 1, observa-se que há uma baixa concentração de Na^+ (razão Na/Ti) das amostras. Infere-se que a troca iônica foi satisfatória para remoção de tais íons. Observa-se, também, que houve uma diminuição dos metais na superfície, quando comparada com o valor teórico. Isto ocorreu porque a análise foi feita após a reação, comprovando que o catalisador pode ser reutilizado, mas com uma menor eficiência, pois não haverá a mesma disponibilidade dos metais para ativar o grupo metileno do ciano acetato de etila.

Tabela 1. Distância interparedes dos catalisadores estudados, calculados por DRX e a análise dos resultados (EDS).

| Amostras | Na/Ti | M/Ti (real) | M/Ti (ideal) | D (Å) |
|----------|-------|-------------|--------------|-------|
| CrTNT | 0,03 | 0,12 | 0,33 | 8,94 |
| CoTNT | 0,02 | 0,27 | 0,33 | 9,09 |
| AlTNT | 0,06 | 0,09 | 0,22 | 8,99 |
| NiTNT | 0,07 | 0,32 | 0,33 | 8,98 |

Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

Os sólidos estudados apresentam isotermas do Tipo IV, caracterizando a formação de materiais mesoporosos [2].

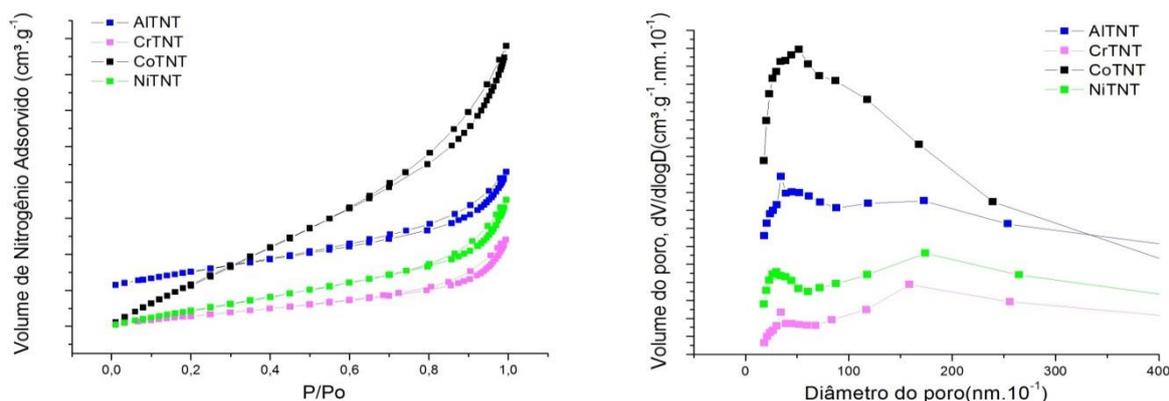


Figura 5. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. (b) Curva de distribuição dos poros dos sólidos.

Nota-se que a área e o volume dos poros dos nanotubos trocados aumentam em comparação ao NaTNT. Isto é resultado da inserção de nano-partículas propiciando um aumento da superfície externa. Observa-se, porém, uma diminuição no diâmetro dos poros dos sólidos trocados. Isto ocorreu devido à diminuição das distâncias interparedes conforme observado através do DRX.

Tabela 2. Área superficial BET(Sg), volume do poro(Vp), e diâmetro do poro(D).

| Catalisador | Sg(m ² .g ⁻¹) | Vp ^a (cm ³ .g ⁻¹) | D ^a (Å) |
|-------------|--------------------------------------|---|--------------------|
| NaTNT | 180 | 0,62 | 109 |
| CoTNT | 468 | 0,77 | 59 |
| AITNT | 482 | 0,89 | 63 |
| CrTNT | 293 | 0,65 | 78 |
| NiTNT | 557 | 0,96 | 67 |

^a método BJH.

Avaliação catalítica na Condensação de Knoevenaguel

A Tabela 3 mostra os resultados catalíticos dos sólidos estudados. Os sítios Ti^{4+} não são capazes de ativar o butiraldeído; portanto, o nanotubo puro é inativo na reação. Por outro lado, os cátions dos metais ativam o grupo metileno do cianoacetato de etila [2]. Os nanotubos de titanatos de alumínio possuem baixa conversão devido a baixa acidez de Brønsted dos grupos hidroxilas na superfície e/ou a falta de sítios ativos para catalisar a reação. Nota-se que CrTNT tem a melhor performance catalítica. Devido a reação paralela de auto-condensação do butiraldeído, como se pode observar na reação da Figura 7, o sólido CoTNT possui uma alta conversão de butiraldeído e baixa conversão de ciano acetato de etila. A baixa conversão do NiTNT pode estar relacionada a fraca interação entre o metal e o titanato, afetando a disponibilidade dos sítios ativos na superfície [9].

Tabela 3. Propriedades catalíticas dos sólidos na condensação de Knoevenaguel

| Amostra | Conversão Butiraldeído (%) | Conversão Ciano Acetato de Etila(%) |
|---------|----------------------------|-------------------------------------|
| CoTNT | 29,5 | 0 |
| CrTNT | 26,2 | 15,7 |
| AlTNT | 6,7 | 1,2 |
| NiTNT | 0 | 0 |

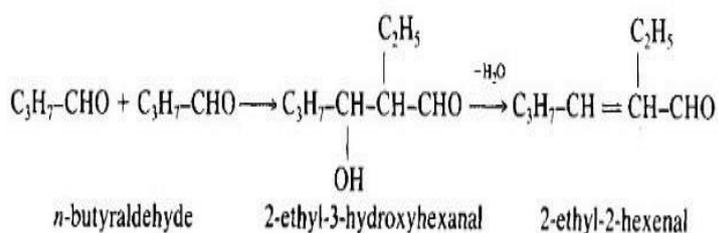


Figura 7. Auto-condensação do Butiraldeído [10].

4. Conclusões

Os nanotubos de titanatos são ativos na reação devido a capacidade redox na reação. Dentre os catalisadores estudados, notou-se que o CrTNT possuiu o melhor desempenho catalítico devido a sua distância interparedes e ausência de reações paralelas. O CoTNT obteve alta conversão do butiraldeído devido a reação paralela de butiraldeído, fazendo com que a reação paralela se tornasse a principal, prejudicando a conversão de ciano acetato de etila. A fraca interação do metal (Ni) com o titanato pode ter afetado a disponibilidade dos sítios ativos na superfície do NiTNT, acarretando uma baixa conversão. A baixa acidez de Brønsted dos grupos hidroxilas na superfície e/ou a falta de sítios ativos podem ter afetado a reação com o AlTNT.

5. Referências

- [1]Martins, L; Bonagamba, T. J; Azevedo, E. R; Bagiela, P; Cardoso, D. An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. *Appl. Catal.*, v.312, p.77-85, 2006.
- [2]Santos, N.M; Rocha, J.M; Matos, J.M.E.; Ferreira, O.P.; Filho, J.M, Viana, B.C.; Oliveira, A.C.; *Applied Catalysis A: General*; V.454; 2013; 74-80.
- [3]Dumbre D.K.; Mozammel T.; Selvakannan P.R.; Thermally decomposed mesoporous Nickel Iron Hydrotalcite: An active solid-base catalyst for solvent-free Knoevenagel condensation. *Journ. Colloid Interf. Scien.*, v.441, p.52-58, 2005.
- [4]Li, X.; Liu, W.; Ni, J.; *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 213, 2015, 40-47.
- [5]Runkel M.C.; Wittich O.; Feldhoff A.; Theoretical and Experimental Study of Anatase Nanotube Formation via Sodium Titanate Intermediates; *Journ. Phys. Chem.*; V.119 ;(2015) ; p.5048-5054.
- [6]Wongkasemjit,S.;Piwnuan, C.; Maneesuwan, H.; Chaisuwan, T.; Luengnaruemitchai A.; *Catalysis Communications*; V. 33; 2013; 51-56.
- [7]Coelho D.C.S; Oliveira A.C.; Filho J.M; *Chem. Engin. Journ*; 2016; doi: 10.1016/j.cej.2016.01.051;
- [8]Szymczak K.L.; Starosta W.; Druzbecki K.; Solid-state DFT-assisted Raman study of titanate nanostructures. *Spectr. Acta Part a: Molec. and Biomolec. Spectrosc.*; V.116, p.646-650, 2013.
- [9]Pullabhotla V.S.R.R.; Rahman A.; Jonnalagadda S.B.; Selective catalytic Knoevenagel condensation by Ni-SiO₂ supported heterogeneous catalysts: Na environmentally benign approach. *Catal. Commun.*; v.10, p.365-369, 2009.
- [10]Nogueira, I.M.; Filho, J.M.; Vasconcelos, P.H.M.; Saraiva, G.D.; Oliveira, A.C. *Chemical Engineering Journal* ; V. 172; I.2-3; 2011; 1054-1065.