



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Tesis doctoral

***Síntesis y caracterización de catalizadores
conteniendo heteropolioxometalatos incluidos
en una matriz de sílice y alúmina.
Aplicación en la oxidación selectiva de sulfuros
con potencial actividad biológica***

Lic. María Belén Colombo Migliorero

2020

Este Trabajo de Tesis ha sido realizado en el

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas

“Dr. Jorge J. Ronco”

CINDECA

CCT La Plata – CONICET – CIC

Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas - U.N.L.P

bajo la dirección de la Dra. Patricia G. Vázquez

y la codirección de la Dra. Valeria Palermo

Agradecimientos

En primer lugar, tengo que agradecer enormemente a mi familia y amigos por su apoyo constante. Muy especialmente a Pablo por su infinita paciencia y su constante compañía, a mis padres por toda su ayuda y por su apoyo incondicional y a Ale por su paciente espera cada vez que ante su pregunta de “¿mama?” le respondieron “está trabajando”.

A todo el personal del CINDECA por sus enseñanzas, la ayuda brindada, y los lindos momentos vividos.

A mis directoras Patricia y Valeria por el conocimiento brindado. Muy especialmente quiero agradecer a mi codirectora Valeria, además de por su aporte científico en mi trabajo, por la enorme paciencia y predisposición que tuvo en cada día de estos cinco años y medio que duró mi Trabajo de Tesis. También quiero agradecer a Gustavo Romanelli, quien fue director de la primera beca de mi doctorado y siempre estuvo presente aportando su ayuda y conocimiento.

A la ANPCyT, el CONICET y la UNLP por la financiación otorgada.

ÍNDICE GENERAL

Abreviaturas y símbolos utilizados.....	1
RESUMEN Y OBJETIVOS	2
I. INTRODUCCIÓN	8
1. Química Verde	9
1.1. Tecnologías sustentables.....	10
1.2. Análisis del ciclo de vida	10
1.3. Principios de la Química Verde	12
2. Catálisis y catalizadores	14
2.1. Química Verde - Catálisis y catalizadores	15
2.2. Tipos de catálisis.....	16
3. Soportes	18
3.1. Óxidos metálicos	19
3.2. Propiedades superficiales y sitios activos	21
3.3. Heterogeneización de catalizadores homogéneos	23
3.4. Desactivación y regeneración de los catalizadores	24
3.5. Método Sol-Gel.....	24
4. Heteropoliácidos	27
4.1. Estructura de los heteropoliácidos.....	28
4.2. Mecanismos de catálisis en los heteropoliácidos.....	31
4.3. Capacidad oxidativa de los heteropoliácidos.....	32
4.4. Elementos dopantes	32
4.4.1. Molibdeno (Mo).....	33
4.4.2. Vanadio (V)	34

4.4.3.	Niobio (Nb)	35
4.5.	Método de síntesis hidrotérmica.....	36
4.6.	Vinculación heteropoliácido-soporte	37
5.	Reacciones de oxidación	39
5.1.	Sulfuros, sulfóxidos y sulfonas	40
5.2.	Mecanismo de oxidación de sulfuros	41
6.	Bibliografía	44

II. EXPERIMENTAL 56

1.	Síntesis de los materiales	57
1.1.	Reactivos empleados.....	58
1.2.	Equipamiento empleado	58
1.3.	Síntesis de los catalizadores máxicos.....	58
1.3.1.	Ácido fosfomolíbico dopado con vanadio.....	59
1.3.2.	Ácido fosfomolíbico dopado con niobio	59
1.4.	Síntesis de los soportes	60
1.4.1.	Síntesis de sílice	61
1.4.2.	Síntesis de alúmina	61
1.4.3.	Síntesis de soportes mixtos de sílice y alúmina.....	62
1.5.	Síntesis de heteropoliácidos incluidos en sílice.....	63
1.6.	Síntesis de heteropoliácidos incluidos en alúmina	65
1.7.	Síntesis de heteropoliácidos incluidos en los soportes mixtos sílice-alúmina	66
2.	Caracterización de los materiales sintetizados.....	69
3.	Oxidación selectiva de sulfuros	73
3.1.	Reactivos empleados.....	74
3.1.1.	Reactivos generales	74

3.1.2.	Catalizadores homogéneos	74
3.1.3.	Catalizadores heterogéneos	74
3.1.4.	Sulfuros.....	75
3.2.	Equipamiento empleado.....	75
3.3.	Procedimientos generales.....	76
3.4.	Evaluación de la actividad catalítica	77
3.4.1.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea.....	77
3.4.2.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en sílice	78
3.4.3.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en alúmina	81
3.4.4.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en la matriz mixta sílice-alúmina.....	82
3.4.5.	Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura en fase heterogénea	85
4.	Bibliografía	87

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 88

1.	Catalizadores máxicos.....	89
1.1.	Caracterización de los heteropoliácidos máxicos	90
1.1.1.	Propiedades periódicas de los elementos dopantes.....	90
1.1.2.	Espectroscopía UV-visible.....	93
1.1.3.	Análisis elemental cuantitativo.....	97
1.1.4.	Análisis termogravimétrico	97
1.1.5.	Resonancia magnética nuclear de ³¹ P.....	99
1.1.6.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	101
1.1.7.	Difracción de rayos X.....	104
1.1.8.	Titulación potenciométrica.....	108

1.1.9.	Microscopía electrónica de barrido.....	111
1.1.10.	Propiedades texturales.....	115
1.2.	Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores másicos en la oxidación selectiva de difenil sulfuro	117
1.3.	Bibliografía.....	124
2.	Materiales a base de sílice	130
2.1.	Caracterización de sílice y heteropoliácidos incluidos en sílice.....	131
2.1.1.	Fotografías digitales	131
2.1.2.	Análisis elemental cuantitativo.....	133
2.1.3.	Análisis termogravimétrico	133
2.1.4.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	134
2.1.5.	Difracción de rayos X.....	135
2.1.6.	Titulación potenciométrica.....	136
2.1.7.	Microscopía electrónica de barrido.....	138
2.1.8.	Microscopía electrónica de transmisión.....	140
2.1.9.	Propiedades texturales.....	141
2.2.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en sílice	144
2.3.	Bibliografía.....	159
3.	Materiales a base de alúmina	162
3.1.	Caracterización de alúmina y heteropoliácidos incluidos en alúmina	163
3.1.1.	Fotografías digitales	163
3.1.2.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	164
3.1.3.	Difracción de rayos X.....	166
3.1.4.	Titulación potenciométrica.....	168
3.1.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	169
3.1.6.	Microscopía electrónica de transmisión.....	170

3.1.7.	Propiedades texturales.....	172
3.2.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en alúmina	174
3.3.	Bibliografía.....	179
4.	Materiales mixtos de sílice y alúmina	181
4.1.	Caracterización de los soportes mixtos sílice-alúmina y heteropoliácidos incluidos en los soportes mixtos sílice-alúmina.....	182
4.1.1.	Fotografías digitales	182
4.1.2.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	185
4.1.3.	Difracción de rayos X.....	188
4.1.4.	Titulación potenciométrica.....	190
4.1.5.	Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo	194
4.1.6.	Microscopía electrónica de transmisión.....	199
4.1.7.	Propiedades texturales.....	203
4.2.	Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en la matriz mixta sílice-alúmina.....	209
4.3.	Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura en fase heterogénea ...	220
4.4.	Bibliografía.....	225

IV..... CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS 228

V..... APÉNDICES 234

Apéndice I - Fotografías digitales.....	235
Apéndice II - Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)	236
Apéndice III - Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	239
Apéndice IV - Análisis termogravimétrico (TGA)	242

Apéndice V - Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (^{31}P NMR).....	243
Apéndice VI - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	245
Apéndice VII - Difracción de rayos X (XRD)	247
Apéndice VIII - Titulación potenciométrica	249
Apéndice IX - Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo (SEM-EDS).....	250
Apéndice X - Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	252
Apéndice XI - Determinación de las propiedades texturales	253
Apéndice XII - Yodovolumetría	254
Apéndice XIII - Cromatografía gaseosa (CG).....	256

VI..... PUBLICACIONES Y CURSOS REALIZADOS 259

1. Publicaciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo de Tesis	260
1.1. Publicación de trabajos en capítulos de libros.....	260
1.2. Publicación de trabajos en revistas científicas	261
1.3. Publicación de resúmenes en actas de congreso.....	263
1.4. Publicación de trabajos en memorias de Jornadas.....	265
2. Cursos de posgrado realizados durante el transcurso de este trabajo de Tesis	267
3. Estadías de investigación.....	269
4. Distinciones	269

ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS

Esquemas

Esquema 0-1. Oxidación selectiva de sulfuros.....	4
Esquema I-1. Interacción del sitio ácido de ZSM-H-5 con una base.....	22
Esquema I-2. Hidrólisis del TEOS	25
Esquema I-3. Condensación de los silanoles	25
Esquema I-4. Reducción del complejo octacianomolibdato.....	33
Esquema I-5. Oxidación de un sulfuro (a) a su sulfóxido (b) y posteriormente a la sulfona (c).....	40
Esquema I-6. Oxidación empleando un HPA como catalizador	42
Esquema II-1. Síntesis hidrotérmica de PMoV y PMoNb.....	59
Esquema III-1. Reducción del Mo ⁶⁺ a Mo ⁵⁺	91
Esquema III-2. Descomposición del PMo en sus óxidos correspondientes.....	97
Esquema III-3. Depolimerización parcial del PMo.....	101
Esquema III-4. Oxidación selectiva de DFS.....	117
Esquema III-5. Oxidación empleando un HPA como catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante	122
Esquema III-6. Hidrólisis del TSBAI.....	165
Esquema V-1. Estandarización de la solución de Na ₂ S ₂ O ₃	254
Esquema V-2. Estandarización de la solución de H ₂ O ₂	255

Figuras

Figura 0-1. Tioxanten-9-ona (1) y fenil 2-nitrofenil sulfuro (2).....	4
Figura I-1. Ciclo de vida de un producto o proceso.....	11
Figura I-2. Influencia del catalizador en la barrera de energía de una reacción	15
Figura I-3. Foto de la colección del “Museo Mineralis” en La Cumbrecita, Córdoba, Argentina.....	20
Figura I-4. Representación de la estructura química de la bohemita	20
Figura I-5. Estructura de los precursores de alúmina y sílice.....	21
Figura I-6. Estructura de la zeolita ZSM-5, mostrando los canales que se forman en ella	22
Figura I-7. Síntesis de xerogeles por el método Sol-Gel	26

Figura I-8. Estructura primaria del anión Keggin†	28
Figura I-9. Tipos de oxígenos presentes en la estructura Keggin del anión fosfomolibdato.....	29
Figura I-10. Representación espacial del anión fosfomolibdato.....	30
Figura I-11. Tipos de catálisis en los HPAs sólidos: catálisis superficial (a), catálisis másica pseudo-líquida (b) y catálisis másica en presencia de electrones o protones (c).....	31
Figura I-12. Elementos metálicos componentes de los HPAs empleados.....	32
Figura I-13. Especies oxo del molibdeno	34
Figura I-14. Interacción de los oxidrilos superficiales del HPA con el soporte mediante los mecanismos de intercambio (a) y coordinación (b).....	38
Figura I-15. Mecanismo de interacción HPA/soporte seguido según el pH del medio.....	38
Figura I-16. Posible mecanismo de la oxidación de sulfuros a sulfóxidos empleando H ₂ O ₂ como agente oxidante y un HPA como catalizador.....	42
Figura I-17. Posible mecanismo de la oxidación de sulfóxidos a sulfonas empleando H ₂ O ₂ como agente oxidante y un HPA como catalizador.....	42
Figura II-1. Síntesis mediante el método Sol-Gel	60
Figura III-1. Fotografías digitales de los HPAs utilizados, con su diferente coloración según el metal componente: PMo (izquierda), PMoV (centro) y PMoNb-ii (derecha)	91
Figura III-2. Fotografías digitales de MoO ₃ (izquierda), V ₂ O ₅ (centro) y Nb ₂ O ₅ (derecha)	92
Figura III-3. Fotografías digitales de los HPAs sintetizados conteniendo Nb: a) PMoNb, b) PMoNb-ii, c) PMoNb-iii, d) PMoNb-iv y e) PMoNb-v.....	93
Figura III-4. Espectro UV-visible de soluciones de PMo, PMoV y PMoNb en etanol.....	94
Figura III-5. Espectros UV-visible de soluciones de los HPAs dopados con Nb, en etanol.....	94
Figura III-6. Longitud de onda del borde de absorción para una solución etanólica de PMoNb.....	96
Figura III-7. Curva de TGA obtenida para PMoV.....	98
Figura III-8. Curvas de TGA obtenidas para los HPAs dopados con Nb	98
Figura III-9. Espectro ³¹ P NMR de PMoNb.....	100
Figura III-10. Espectro ³¹ P NMR de PMoNb-iv	100
Figura III-11. Espectros FT-IR de PMo, PMoV y PMoNb.....	102

Figura III-12. Espectros FT-IR de los HPAs, sección que contiene las bandas características de la estructura Keggin	104
Figura III-13. Difractogramas XRD de PMo, PMoNb y sus óxidos precursores	105
Figura III-14. Difractogramas XRD de PMo, PMoV y sus óxidos precursores	106
Figura III-15. Difractogramas XRD de todos los HPAs dopados con Nb, PMo y el pentóxido de niobio	107
Figura III-16. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los óxidos utilizados en las síntesis de los HPAs.....	109
Figura III-17. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para PMo, PMoV y PMoNb.....	110
Figura III-18. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los HPAs dopados con Nb	111
Figura III-19. Micrografías SEM de MoO ₃ x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	111
Figura III-20. Micrografías SEM de V ₂ O ₅ x500 (izquierda) y x1000 (derecha)	112
Figura III-21. Micrografías SEM de Nb ₂ O ₅ x1000 (izquierda) y x5000 (derecha).....	112
Figura III-22. Micrografías SEM de PMo x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	112
Figura III-23. Micrografías SEM de PMoV x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	113
Figura III-24. Micrografías SEM de PMoNb x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	114
Figura III-25. Micrografías SEM de PMoNb-ii x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	114
Figura III-26. Micrografías SEM de PMoNb-iii x500 (izquierda) y x1000 (derecha)	114
Figura III-27. Micrografías SEM de PMoNb-iv x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	115
Figura III-28. Micrografías SEM de PMoNb-v x500 (izquierda) y x1000 (derecha).....	115
Figura III-29. Conversión de DFS empleando Nb ₂ O ₅ , PMo, PMoV y PMoNb.....	120
Figura III-30. Conversión de DFS empleando los HPAs dopados con Nb.....	121
Figura III-31. Fotografías digitales de los xerogeles sintetizados: a) SiO ₂ , b) PMo-Si, c) PMoV-Si y d) PMoNb-Si	131
Figura III-32. Fotografías digitales los xerogeles molidos: a) SiO ₂ , b) PMo-Si, c) PMoV-Si y d) PMoNb-Si	132
Figura III-33. Fotografías digitales de PMoNb-Si-7,5 (izquierda), PMoNb-Si (centro) y PMoNb-Si-30 (derecha) molidos.....	132
Figura III-34. Curvas de TGA obtenidas para los HPAs incluidos en sílice con un 15% de fase activa	134
Figura III-35. Espectros FT-IR de SiO ₂ y HPAs incluidos en sílice	135

Figura III-36. Difractogramas XRD de SiO ₂ y de los HPAs incluidos en sílice.....	136
Figura III-37. Curvas de titulación potenciométrica de SiO ₂ y los HPAs incluidos en sílice	137
Figura III-38. Curvas de titulación potenciométrica de SiO ₂ y PMoNb en sílice a diferentes concentraciones.....	138
Figura III-39. Micrografías SEM x500 obtenidas para: a) SiO ₂ , b) PMo-Si, c) PMoV-Si y d) PMoNb-Si.....	139
Figura III-40. Micrografías SEM x500 obtenidas para PMoNb-Si-7,5 (izquierda) y PMoNb-Si-30 (derecha).....	139
Figura III-41. Micrografías TEM obtenidas para SiO ₂	140
Figura III-42. Micrografías TEM obtenidas para PMo-Si (izquierda) y PMoV-Si (derecha).....	141
Figura III-43. Micrografías TEM obtenidas para: a) PMoNb-Si-7,5, b) PMoNb-Si y c) PMoNb-Si-30.....	141
Figura III-44. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para SiO ₂ y los HPAs incluidos en sílice.....	142
Figura III-45. Representación de la estructura química de la sílice amorfa	146
Figura III-46. a) Conversión de DFS empleando los HPAs incluidos en sílice. b) Selectividad hacia el DFSO empleando PMoNb-Si y PMoNb-Si-30	148
Figura III-47. Conversión de DFS utilizando diferentes cantidades de PMoNb-Si-30 ...	150
Figura III-48. Conversión de DFS empleando PMoNb-Si y PMoNb-Si-30, en varios ciclos de reacción	155
Figura III-49. Difractogramas XRD obtenidos para PMoNb-Si-30 antes y después de 24 h en el medio de reacción.....	157
Figura III-50. Espectros FT-IR obtenidos para PMoNb-Si-30 antes y después de 24 h en el medio de reacción.....	157
Figura III-51. Fotografías digitales de Al ₂ O ₃ (izquierda) y PMo-Al (derecha)	163
Figura III-52. Fotografías digitales de a) Al ₂ O ₃ , b) PMo-Al, c) PMoV-Al y d) PMoNb-Al molidos	164
Figura III-53. Espectros FT-IR de Al ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ -2	165
Figura III-54. Espectros FT-IR de PMo, Al ₂ O ₃ y HPAs incluidos en alúmina.....	166
Figura III-55. Difractogramas XRD de Al ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ -2	167
Figura III-56. Difractogramas XRD PMo, PMo-Al, PMoNb-Al y Al ₂ O ₃	167

Figura III-57. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para la Al ₂ O ₃ , PMo-Al y PMoNb-Al.....	168
Figura III-58. Representación de la estructura química de la bohemita	169
Figura III-59. Micrografías SEM x500 de Al ₂ O ₃ (izquierda) y Al ₂ O ₃ -2 (derecha).....	169
Figura III-60. Micrografías SEM x500 de: a) Al ₂ O ₃ , b) PMo-Al, c) PMoV-Al y d) PMoNb-Al	170
Figura III-61. Micrografías TEM de Al ₂ O ₃	171
Figura III-62. Micrografías TEM de PMo-Al (izquierda) y PMoV-Al (derecha).....	171
Figura III-63. Micrografías TEM de PMoNb-Al.....	172
Figura III-64. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para Al ₂ O ₃ , PMo-Al y PMoNb-Al.....	173
Figura III-65. Conversión de DFS empleando Al ₂ O ₃ y los HPAs incluidos en alúmina..	176
Figura III-66. Conversión de DFS a DFSO utilizando PMo-Al como catalizador y agregando el H ₂ O ₂ en porciones	178
Figura III-67. Fotografías digitales de a) SiAl-4, b) PMo-SiAl-4, c) PMoV-SiAl-4 y d) PMoNb-SiAl-4.....	183
Figura III-68. Fotografías digitales de PMo-SiAl-4 (izquierda), PMo-SiAl-4-II (centro) y PMo-SiAl-4-III (derecha)	184
Figura III-69. Fotografías digitales de a) PMoNb-Si, b) PMoNb-Al, c) PMoNb-SiAl-1 y d) PMoNb-SiAl-4.....	185
Figura III-70. Espectros FT-IR obtenidos para los soportes sintetizados.....	186
Figura III-71. Espectros FT-IR obtenidos para los soportes mixtos de sílice y alúmina, y para los HPAs incluidos en estos soportes.....	187
Figura III-72. Difractogramas XRD obtenidos para los soportes sintetizados.....	189
Figura III-73. a) Difractogramas XRD obtenidos para los soportes mixtos de sílice y alúmina y el PMo incluido en estos soportes. b) Difractogramas XRD de SiAl-1 y SiAl-4, y los HPAs incluidos en estos soportes.....	190
Figura III-74. Curvas de titulación potenciométrica de los soportes sintetizados.....	191
Figura III-75. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales con PMo incluido	192
Figura III-76. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los HPAs incluidos en los soportes mixtos.....	193

Figura III-77. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales con PMoNb incluido	194
Figura III-78. Micrografías SEM x500 de SiAl-1 (izquierda) y PMo-SiAl-1 (derecha)....	195
Figura III-79. Micrografías SEM x500 de SiAl-4 (izquierda) y PMo-SiAl-4 (derecha)....	195
Figura III-80. Micrografías SEM x500 de SiAl-4-II (izquierda) y PMo-SiAl-4-II (derecha).....	196
Figura III-81. Micrografías SEM x500 de SiAl-4-III (izquierda) y PMo-SiAl-4-III (derecha).....	196
Figura III-82. Espectros EDS de PMo-SiAl-1 (izquierda) y PMo-SiAl-4 (derecha).....	197
Figura III-83. Mapeo de aluminio (izquierda) y silicio (derecha) para los materiales: a) SiAl-4, b) SiAl-4-II y c) SiAl-4-III	197
Figura III-84. Micrografías SEM x500 (izquierda) y x1000 (derecha) obtenidas para PMoV-SiAl-4	198
Figura III-85. Micrografías SEM x500 (izquierda) y x1000 (derecha) obtenidas para PMoNb-SiAl-1	198
Figura III-86. Micrografías SEM x1000 (izquierda) y x5000 (derecha) obtenidas para PMoNb-SiAl-4.....	199
Figura III-87. Espectros EDS de PMoNb-SiAl-1 (izquierda) y PMoNb-SiAl-4 (derecha)	199
Figura III-88. Micrografías TEM de SiAl-1 (izquierda) y PMo-SiAl-1 (derecha).....	200
Figura III-89. Micrografías TEM de SiAl-4 (izquierda) y PMo-SiAl-4 (derecha).....	200
Figura III-90. Micrografías TEM de SiAl-4-II (izquierda) y PMo-SiAl-4-II (derecha)	201
Figura III-91. Micrografías TEM de SiAl-4-III (izquierda) y PMo-SiAl-4-III (derecha) ..	202
Figura III-92. Micrografías TEM de PMoNb-SiAl-1 (izquierda) y PMoNb-SiAl-4 (derecha).....	202
Figura III-93. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para SiAl-1 y los HPAs incluidos en este soporte	205
Figura III-94. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para SiAl-4 y los HPAs incluidos en este soporte	206
Figura III-95. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para SiAl-4-II y PMo-SiAl-4-II	207
Figura III-96. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para SiAl-4-III y PMo-SiAl-4-III.....	207
Figura III-97. Conversión de DFS empleando los soportes como catalizadores	210

Figura III-98. Conversión de DFS (izquierda) y selectividad hacia DFSO (derecha) empleando los HPAs incluidos en los soportes mixtos	214
Figura III-99. Conversión de DFS (izquierda) y selectividad hacia DFSO (derecha) empleando al PMo incluido en los diferentes soportes	215
Figura III-100. Conversión de DFS (izquierda) y selectividad hacia DFSO (derecha) empleando al PMoNb incluido en los diferentes soportes	215
Figura III-101. Espectro de ^1H NMR de tioxanten-9-ona-S,S-dióxido	223
Figura III-102. Espectro de ^{13}C NMR de tioxanten-9-ona-S,S-dióxido	223
Figura IV-1. Síntesis pentacomponente de tetrahidropiridinas sustituidas	233
Figura IV-2. Oxidación de tetrahidropiridinas sustituidas	233
Figura V-1. Representación de un espectrofotómetro UV-vis de doble haz.....	238
Figura V-2. Fundamento de la técnica ICP-MS.....	239
Figura V-3. Fundamento de la técnica ICP-OES.....	240
Figura V-4. Difracción y ecuación de Bragg.....	247
Figura V-5. Representación de un cromatógrafo gaseoso.....	257

Tablas

Tabla III-1. Propiedades periódicas de los elementos dopantes	90
Tabla III-2. Valores obtenidos de energía de borde de absorción para HPAs máxicos disueltos en etanol.....	96
Tabla III-3. Análisis del número de aguas de hidratación de los HPAs máxicos, según resultados de TGA.....	99
Tabla III-4. Señales ^{31}P NMR de los HPAs máxicos seleccionados en solución	99
Tabla III-5. Señales FT-IR de los HPAs sintetizados, características de la estructura Keggin (cm^{-1})	103
Tabla III-6. Propiedades texturales de PMo, PMoNb y sus óxidos precursores	116
Tabla III-7. Oxidación de DFS a DFSO utilizando los catalizadores máxicos ^a	118
Tabla III-8. Concentración de fase activa incorporada en la sílice para los catalizadores PMoNb-Si, PMoNb-Si-7,5 y PMoNb-Si-30.....	133
Tabla III-9. Propiedades texturales de SiO_2 y los HPAs incluidos en sílice.....	143
Tabla III-10. Oxidación de DFS a DFSO utilizando los catalizadores incluidos en sílice	145
Tabla III-11. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb incluido en sílice a diferentes concentraciones.....	147

Tabla III-12. Oxidación de DFS a DFSO utilizando diferentes cantidades de PMoNb-Si-30.....	149
Tabla III-13. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb-Si-30 y diferentes concentraciones de agente oxidante	151
Tabla III-14. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb-Si-30 a diferentes temperaturas.....	152
Tabla III-15. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb-Si-30 con 3 mmol de agente oxidante y a temperatura ambiente. Reúsos del catalizador	153
Tabla III-16. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb-Si-15. Reúsos del catalizador	154
Tabla III-17. Propiedades texturales de Al ₂ O ₃ , PMo-Al y PMoNb-Al.....	173
Tabla III-18. Oxidación de DFS a DFSO utilizando los catalizadores incluidos en alúmina	175
Tabla III-19. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMo-Al como catalizador y agregando el H ₂ O ₂ en porciones	177
Tabla III-20. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.....	204
Tabla III-21. Oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizadores los soportes mixtos	209
Tabla III-22. Oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizador los HPAs incluidos en el soporte SiAl-1.....	211
Tabla III-23. Oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizador los HPAs incluidos en el soporte SiAl-4.....	212
Tabla III-24. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMo-SiAl-4 a diferentes concentraciones y diferentes cantidades de agente oxidante.....	217
Tabla III-25. Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura al sulfóxido correspondiente utilizando PMo-SiAl-4 como catalizador.....	221
Tabla III-26. Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura a la sulfona correspondiente utilizando PMo-SiAl-4 como catalizador.....	222
Tabla V-1. Límites de detección de los elementos de interés.....	240

Abreviaturas y símbolos utilizados

CCD	Cromatografía en capa delgada
CG	Cromatografía gaseosa
DFS	Difenil sulfuro
DFSO	Difenil sulfóxido
E_{abs}	Energía de borde de absorción
EDS	Espectroscopía de rayos x de energía dispersa
EN	Electronegatividad
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HPA	Heteropoliácido
HPAs	Heteropoliácidos
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
LCA	Análisis del ciclo de vida
³¹P NMR	Resonancia magnética nuclear de ³¹ P
PMo	Ácido fosfomolibdico
PMoNb	Ácido fosfomolibdico dopado con niobio
PMoV	Ácido fosfomolibdico dopado con vanadio
POMs	Polioxometalatos
S_{BET}	Área superficial BET
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SN2	Sustitución nucleofílica bimolecular
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TSBAI	Tri-secbutóxido de aluminio
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X
λ	Longitud de onda

RESUMEN Y OBJETIVOS

En nuestra sociedad actual la industria química es indispensable, y también lo es el uso responsable de los recursos. Es crucial que todas las industrias tengan la mirada puesta en un futuro sustentable, por lo que los procesos químicos deben ser adaptados según los principios de la Química Verde y considerando una economía circular, es decir, el proceso debe formularse de manera tal de eliminar los residuos, reciclar los productos, y proteger el ambiente y sus recursos.

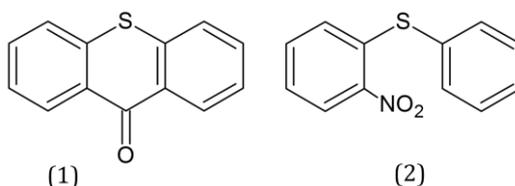
En este sentido, el desarrollo de procesos químicos aplicando tecnologías limpias busca, por ejemplo, reemplazar la catálisis en fase homogénea por procesos heterogéneos con catalizadores inmovilizados en diversas matrices que permitan realizar de forma simple el aislamiento y posterior reúso del catalizador empleado.

El método Sol-Gel es muy empleado en la síntesis de soportes para diversos sistemas catalíticos ya que permite de manera sencilla y a bajas temperaturas obtener una gran variedad de materiales de propiedades definidas. En el contexto de este trabajo de Tesis Doctoral se desarrollan materiales cuya fase activa (un heteropoliácido) está incluida en una matriz de sílice, de alúmina o mixta de sílice y alúmina. Por otro lado, los heteropoliácidos usados en las síntesis Sol-Gel de los óxidos antes mencionados tienen el potencial de ser sintetizados en agua y la capacidad de experimentar reacciones redox manteniendo estable su estructura, por lo cual los sólidos obtenidos pueden emplearse como catalizadores heterogéneos en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos en fase líquida.

De acuerdo a lo expuesto, el objetivo general de este trabajo de Tesis es explorar la incorporación de los heteropoliácidos sintetizados, en diferentes soportes para su uso como catalizadores en fase heterogénea en la oxidación selectiva de sulfuros con potencial actividad biológica. Se llevarán a cabo las reacciones de síntesis orgánica mediante una metodología que involucre el menor impacto ambiental posible, a través del uso de catálisis heterogénea y de reactivos que sean amigables con el medioambiente, tal como el peróxido de hidrógeno acuoso y solventes eco-compatibles como el etanol. En forma general, se propone el estudio de la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y/o sulfonas (**Esquema 0-1**).

**Esquema 0-1.** Oxidación selectiva de sulfuros

Se estudiará, entre otros, la oxidación selectiva de tioxanten-9-ona (1) cuyos productos de oxidación presentan actividad leishmanicida (la leishmanosis es una enfermedad cutánea, transmitida por insectos, ampliamente distribuida en Latinoamérica), y fenil 2-nitrofenil sulfuro (2). Ambos compuestos se muestran a continuación en la **Figura 0-1**.

**Figura 0-1.** Tioxanten-9-ona (1) y fenil 2-nitrofenil sulfuro (2)

En resumen, en este trabajo se desarrollan nuevos materiales basados en sílice y alúmina, mediante la síntesis y caracterización de catalizadores conteniendo heteropolioxometalatos incluidos en matrices de sílice y alúmina, sintetizados por el método Sol-Gel. Esta investigación posibilitará realizar aportes en las áreas de materiales, catálisis y síntesis orgánica. Se espera que esto conduzca a continuar diseñando nuevas generaciones de catalizadores, así como a la síntesis eco-amigable de compuestos orgánicos de interés farmacológico dentro de las familias propuestas.

Este Trabajo de Tesis consta de las siguientes secciones:

Introducción donde se explica el marco teórico de los conceptos que se abarcan en este trabajo.

Experimental donde se detalla el desarrollo realizado, incluyendo los materiales y métodos de síntesis, las técnicas de caracterización empleadas, y por último las reacciones de oxidación de sulfuros.

Este capítulo está dividido en las secciones referidas a la síntesis de heteropoliácidos derivados del ácido fosfomolibdico dopados con vanadio y niobio; síntesis de óxidos de sílice y alúmina mediante la técnica de Sol-Gel; y la preparación de catalizadores mediante el método Sol-Gel que se sintetizan incorporando en este mismo paso de síntesis los heteropoliácidos preparados previamente.

Por último, se encuentra en este capítulo la sección correspondiente al empleo de los catalizadores preparados en la oxidación de sulfuros, tanto en fase homogénea como heterogénea, a través de procedimientos eco-compatibles que involucran reacciones catalíticas de oxidación selectiva. Para esto, inicialmente se testean los diferentes catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación selectiva del difenil sulfuro, utilizando un cromatógrafo gaseoso para analizar el grado de conversión del reactivo y de selectividad hacia el producto buscado. Posteriormente se optimizan las condiciones de reacción, y se realiza la oxidación selectiva de sulfuros complejos y de interés para la industria.

La sección de **Resultados y discusión**, la cual se divide en cuatro partes referidas a los resultados obtenidos para:

- los heteropoliácidos máxicos,
- los materiales a base de sílice,
- los materiales a base de alúmina,
- los materiales mixtos de sílice y alúmina,

y donde se detallan las caracterizaciones de los sólidos sintetizados utilizando las siguientes técnicas:

- Fotografías digitales de los sólidos sintetizados, análisis elemental mediante espectrometría de masas y espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, y el análisis de grupos funcionales utilizando las espectroscopías ultravioleta e infrarroja, y resonancia magnética nuclear de ^{31}P .
- Determinación del poder oxidante mediante el cálculo de la energía de borde de absorción a partir de los espectros UV-vis.
- Análisis termogravimétrico para determinar el grado de hidratación, difracción de rayos X y microscopías electrónicas de barrido y de transmisión para determinar la estructura y morfología.
- Determinación de la acidez mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina y el análisis de las propiedades texturales.
- Además, se presentan los resultados de las reacciones de oxidación selectiva de sulfuros al sulfóxido y/o la sulfona correspondiente, en términos del porcentaje de conversión del reactivo (el sulfuro utilizado), y del porcentaje de selectividad obtenido hacia el producto (sulfóxido o sulfona) que se busca obtener, al utilizar los diferentes catalizadores.

Luego, se detallan las **Conclusiones** que están compuestas por las conclusiones parciales de cada capítulo y las **perspectivas futuras** de la línea de investigación de este trabajo.

Por último, luego de las conclusiones, se encuentran los **Apéndices**:

- Apéndice I. Fotografías digitales
- Apéndice II. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)
- Apéndice III. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)
- Apéndice IV. Análisis termogravimétrico (TGA)
- Apéndice V. Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (^{31}P NMR)
- Apéndice VI. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

- Apéndice VII. Difracción de rayos X (XRD)
- Apéndice VIII. Titulación potenciométrica
- Apéndice IX. Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo (SEM-EDS)
- Apéndice X. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Apéndice XI. Determinación de propiedades texturales
- Apéndice XII. Yodovolumetría
- Apéndice XIII. Cromatografía gaseosa

Finalmente, se detallan las **Publicaciones y cursos** que fueron realizados durante el transcurso de este Trabajo de Tesis.

I. INTRODUCCIÓN

1. Química Verde

1.1. Tecnologías sustentables

Es indiscutible que la industria química es sumamente importante para la sociedad actual. A donde miremos podemos ver productos químicos: medicamentos, electrónica, alimentos, ropa, plaguicidas, productos de limpieza, vehículos, etc. La demanda que tiene esta industria por parte de la sociedad es enorme, y a esta demanda se suma la presión de que los desarrollos sean mediante métodos rápidos, seguros, económicos y amigables con el medio ambiente [1]. Para tratar de llegar a estas “condiciones ideales” con las que debería cumplir un proceso químico, el mismo debe adaptarse lo mejor posible según los principios de la Química Verde y considerando una economía circular de manera de que los productos se reciclen y que los residuos se eliminen para proteger el medioambiente y los recursos naturales [2].

1.2. Análisis del ciclo de vida

La metodología de análisis del ciclo de vida, LCA por su nombre en inglés “Life Cycle Assessment”, es una herramienta que está formándose aproximadamente desde la década de 1970 (aunque en ese momento se la conocía como “Análisis de energía neta” [3]), y se utiliza para evaluar, en términos de desempeño ambiental, la eficiencia y los riesgos de un proceso “desde la cuna a la tumba”, es decir, desde la extracción de las materias primas hasta la eliminación final de desechos [1].

La primera definición del LCA la dio “The Society for Environmental Toxicology and Chemistry” (SETAC):

“El análisis del ciclo de vida es un proceso para evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso, o actividad mediante la identificación y cuantificación de la energía y los materiales utilizados y de los desechos liberados hacia el ambiente; para analizar el impacto del uso de estos materiales y energía, y de lo liberado hacia el ambiente, y para identificar y evaluar oportunidades para efectuar mejoras ambientales. El análisis incluye el ciclo de vida entero del producto, proceso o actividad.”

El LCA es similar a otras herramientas de gestión ambiental, pero se diferencia en la manera de definir los límites del sistema. En un análisis ambiental convencional el límite del

sistema se define alrededor del sitio de producción, pero en el LCA el límite se establece de manera de abarcar las siguientes etapas del ciclo de vida:

- Extracción y procesado de las materias primas
- Manufactura
- Transporte y distribución
- Uso, reutilización y mantenimiento
- Reciclado
- Eliminación final

En todas estas etapas se consumen materiales y energía, y se generan desperdicios y emisiones (**Figura I-1**).



Figura I-1. Ciclo de vida de un producto o proceso

Podría decirse que el análisis del ciclo de vida de una actividad se encarga de analizar el equilibrio entre el hombre y el medio ambiente, pues analiza la manera en la que se utilizan los recursos que nos proporciona la naturaleza. El hombre es parte de la naturaleza, y con su inteligencia es capaz de mantener el equilibrio mediante el aumento del consumo de los recursos que se encuentran en exceso, la disminución del consumo de los recursos que escasean, el correcto tratamiento de los desechos, etc. Si sólo utilizamos recursos

indiscriminadamente sin recuperarlos, reciclarlos, o esperar a que se regeneren, el equilibrio se pierde.

En lo referido a la búsqueda de que la tecnología utilizada en un proceso se adecue para no impactar negativamente sobre el ambiente, se puede utilizar una *tecnología de final de proceso*, o una *tecnología limpia*.

Las denominadas *tecnologías de final de proceso* tienen por finalidad incidir sobre el impacto en el medioambiente, utilizando una tecnología que reduzca las consecuencias negativas del funcionamiento del proceso. Estas tecnologías suelen generar un incremento en los costos del proceso, debido a que conllevan añadir un paso final extra.

Por otro lado, las *tecnologías limpias* se refieren a cuando el proceso en sí se ha diseñado de manera de reducir las consecuencias negativas sobre el medioambiente.

1.3. Principios de la Química Verde

La *Química Verde* es una doctrina que busca diseñar nuevas metodologías para la síntesis de compuestos químicos que sean amigables con el medio ambiente, es decir, se busca la reducción o eliminación de compuestos nocivos.

En 1998 los científicos Paul T. Anastas y John C. Warner definieron en su libro *Green Chemistry: Theory and Practice* una serie de principios en los que deberían basarse los químicos a la hora de planificar sus experiencias de síntesis de nuevos compuestos [4]. Estos doce principios, que se detallan a continuación, sintetizan los puntos que debería cumplir un experimento para que el mismo sea ecológicamente benigno.

1. *Prevención*: es preferible evitar la síntesis de un residuo a tener que tratarlo una vez se haya formado.
2. *Economía atómica*: en el planeamiento de las rutas de síntesis se debe maximizar la incorporación de todos los reactivos en el producto final.
3. *Rutas sintéticas menos peligrosas*: los caminos de síntesis diseñados deben utilizar y producir la menor cantidad posible de sustancias dañinas para las personas y el ambiente.
4. *Diseño de productos químicos seguros*: el diseño de los productos debe hacerse tratando de que los mismos sean eficaces y de nula o baja toxicidad.

5. *Sustancias auxiliares seguras*: en la medida de lo posible, se evitará el uso de auxiliares de síntesis tales como solventes, reactivos para extracción, etc. De utilizarse reactivos auxiliares, estos deben ser inocuos.
6. *Diseño energético eficiente*: al diseñar la ruta sintética se tratará de que la misma sea económica y tenga el menor impacto ambiental posible, por lo cual deben minimizarse los requerimientos energéticos. De ser posible, la síntesis se llevará a cabo a temperatura y presión atmosférica.
7. *Uso de materias primas renovables*: se preferirá el uso de materiales renovables.
8. *Minimizar la derivatización*: en el camino de síntesis se evitará o minimizará la formación de derivados temporales tales como adición de grupos protectores.
9. *Uso de catálisis*: se prefiere el uso de métodos catalíticos en lugar de reactivos estequiométricos.
10. *Productos ecológicos*: el diseño de los productos de reacción debe priorizar que los mismos sean amigables con el ambiente, es decir deben ser biodegradables o inocuos.
11. *Monitoreo en tiempo real*: se buscará desarrollar técnicas analíticas que permitan tener un monitoreo constante de la experiencia, para controlar la formación de sustancias dañinas.
12. *Minimizar las chances de accidentes*: la elección de los reactivos de la síntesis se hará pensando en minimizar las posibilidades de accidentes químicos, tales como explosiones o emanaciones.

2. Catálisis y catalizadores

2.1. Química Verde - Catálisis y catalizadores

Podría decirse que la catálisis es la herramienta más importante que posee la Química Verde. Un catalizador es definido como una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción química pero no es consumido en la misma, es decir, no se destruye ni se incorpora a los productos. La función del catalizador es la de ofrecer un camino de reacción alternativo para llegar de los reactivos (A y B) a los productos (C+D), el cual tendrá una barrera energética (E_{cat}) menor a la del camino original (E_{or}) (**Figura I-2**) [5].

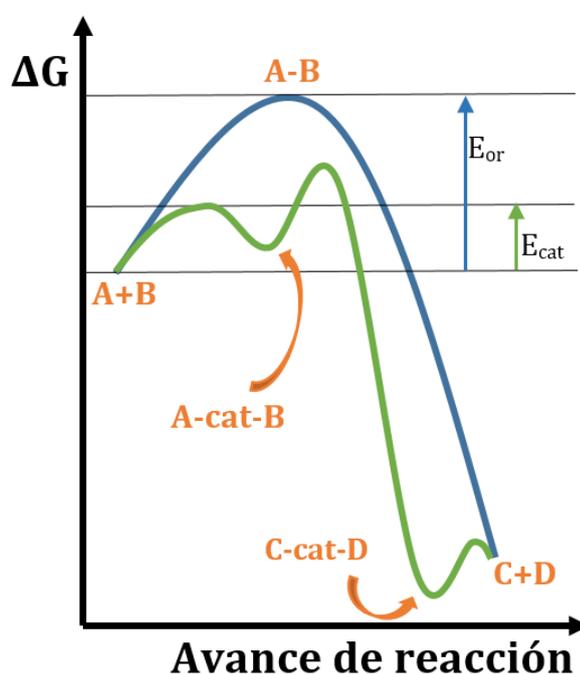


Figura I-2. Influencia del catalizador en la barrera de energía de una reacción

Son muchos los productos químicos que se generan directa o indirectamente utilizando catalizadores, por ejemplo, la producción industrial de ácido sulfúrico se realiza mediante la oxidación catalítica de dióxido de azufre a trióxido de azufre; el amoníaco se genera mediante la reducción de nitrógeno mediante el empleo de hidrógeno y un catalizador metálico a base de hierro; también se emplean catalizadores en la producción de combustibles, en la industria del plástico, etc. [5].

Cabe mencionar en este punto a las enzimas, que son los catalizadores responsables de la mayor parte de las reacciones que tienen lugar en los sistemas biológicos [6]. El campo de la

biocatálisis es un área de investigación de enorme importancia debido a que los biocatalizadores son compuestos altamente selectivos y, obviamente, ecológicamente benignos. Además, los biocatalizadores pueden combinarse con catalizadores químicos, tales como diversos ácidos o bases, metales de transición, etc. para obtener materiales muy versátiles y amigables con el medioambiente [7].

Por otro lado, como ya se mencionó, la catálisis es una de las herramientas más importantes que posee la Química Verde. Constantemente se desarrollan nuevas metodologías catalíticas para la producción de diversos materiales, que gracias a la utilización de catalizadores pueden llevarse a cabo de manera más eficiente y económica, o en condiciones amigables con el medio ambiente en vez de utilizar solventes tóxicos, agentes oxidantes fuertes, etc.

Además, ciertos catalizadores son utilizados específicamente en la eliminación de productos contaminantes, como es el caso del convertidor catalítico (patentado por Eugene Houdry en 1956 [8]), que se utiliza en los caños de escape de los vehículos para convertir los gases contaminantes tales como hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y monóxido de carbono en nitrógeno y oxígeno molecular, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y agua.

2.2. Tipos de catálisis

Se dice que una reacción sucede mediante *catálisis homogénea* cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, siendo el caso más habitual una reacción en fase líquida donde tanto reactivos como catalizador sean líquidos o se encuentren disueltos. Este tipo de reacciones son muy utilizadas en química orgánica, principalmente en la síntesis de compuestos enantioméricos, debido a que suelen tener un alto rendimiento y selectividad hacia el producto buscado [9].

En general, las reacciones que utilizan catálisis homogénea no son bien vistas por la Química Verde debido a que no resulta sencillo recuperar el catalizador del medio de reacción: para hacerlo suelen emplearse grandes cantidades de solventes contaminantes, y lo más habitual es que un alto porcentaje del material catalítico se pierda en el proceso de aislamiento, o quede contaminado y esto conlleve a un nuevo uso de solventes para la fase de

purificación. En conclusión, la reutilización de un catalizador empleado en una síntesis homogénea no suele ser un proceso sencillo, ni económico, ni ecológico.

Por este motivo, desde hace años los químicos se están volcando hacia el empleo de la *catálisis heterogénea*, donde el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos (usualmente el catalizador es un sólido que actúa en una reacción en fase líquida o gaseosa), y de esta manera se facilita mucho el aislamiento y posterior reutilización del mismo.

Un ejemplo de catálisis heterogénea es el convertidor catalítico mencionado anteriormente, compuesto por una zeolita con una elevada superficie interna que permite que las moléculas de los reactivos difundan y reaccionen. Otro tipo de catalizador heterogéneo puede ser, por ejemplo, un polvo fino de níquel cuyos sitios activos se encuentran, a diferencia de las zeolitas, en la superficie [5].

Existen numerosos ejemplos del empleo de catálisis heterogénea en síntesis de compuestos orgánicos, tales como en reacciones de esterificación [10], síntesis de diácidos [11], bencilaciones [12], en la reacción de condensación de Knoevenagel [13], etc.

Las características buscadas en un catalizador heterogéneo son:

- que posea elevada área superficial,
- que pueda utilizarse en un amplio rango de temperatura y presión,
- que pueda utilizarse en diversos solventes,
- que la fase activa sea accesible a los sustratos, pero no se lave en el medio de reacción,
- que sea fácil de recuperar y reutilizar en un nuevo ciclo de reacción.

3. Soportes

Es muy difícil que un material sencillo cumpla con todas las condiciones mencionadas en la sección anterior, por lo que en general se sintetiza por un lado la fase activa, que será el material que genera buenos resultados en términos de conversión y selectividad hacia el producto deseado, y por el otro, un *soporte* adecuado para la fase activa utilizada.

El soporte generalmente aporta elevada porosidad para favorecer el contacto entre los sustratos y la fase activa, y le confiere a ésta estabilidad en el medio de reacción. En algunos casos, el soporte también puede actuar como catalizador por sí mismo, y pueden complementarse la fase activa y el soporte para generar un material mucho más activo.

Existe una gran variedad de materiales que son comúnmente utilizados como soportes para catálisis. Entre éstos, son muy habituales los óxidos metálicos [14-17].

3.1. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos tienen diversas aplicaciones en la industria: como conductores (por ejemplo, óxidos de metales de transición como NbO y TiO₂), semiconductores (tales como NiO y SnO₂), aislantes (como SiO₂ y Al₂O₃), y como catalizadores heterogéneos en diversas reacciones [18].

Por ejemplo, la alúmina en su fase γ , es un sólido microcristalino que suele tener un tamaño de partícula pequeño y una elevada área superficial. Debe tenerse en cuenta que no es simplemente el óxido metálico en sí, sino cómo éste está estructurado. La α -alúmina, en contraste con la γ -alúmina, es un material denso y con un área superficial muy baja [5]. En la **Figura I-3** puede verse un ejemplo de la diversidad de estructuras de corindón (mineral de óxido de aluminio) que pueden generarse.



Figura I-3. Foto de la colección del “Museo Mineralis” en La Cumbrecita, Córdoba, Argentina

La bohemita es una forma hidratada de alúmina (**Figura I-4**) y se emplea como precursor de otras especies de este óxido [19]. En general, la estructura bohemita se obtiene cuando la temperatura de síntesis supera los 80 °C [20] y, por ejemplo, si luego se calcina a 600 °C se puede obtener γ -alúmina [21].

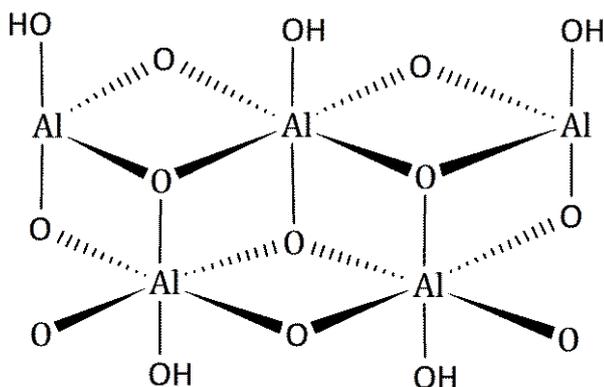


Figura I-4. Representación de la estructura química de la bohemita

Con respecto al óxido de silicio, también presenta diversas estructuras, algunas con elevada área superficial que se utilizan mucho como soportes, tal como la sílice mesoporosa la cual se ha usado para incorporar catalizadores del tipo de los heteropoliácidos [22] y otras como por ejemplo el cuarzo policristalino, que no se utiliza en esta área [5].

Tanto la alúmina como la sílice que se utilizan comúnmente como soportes en catálisis suelen prepararse a partir de sus alcóxidos precursores, tales como el tri-secbutóxido de aluminio (TSBAI) [23] y el tetraetilortosilicato (TEOS) [24] (**Figura I-5**).

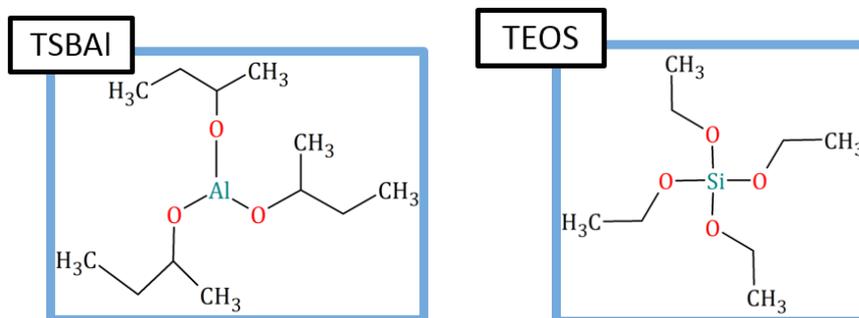


Figura I-5. Estructura de los precursores de alúmina y sílice

Otros ejemplos de materiales que suelen utilizarse como soportes de catalizadores debido a que poseen una elevada área superficial son carbón [25] y los óxidos de cinc (ZnO) [26], cromo (Cr₂O₃) [27], titanio (TiO₂) [25] y magnesio (MgO) [28].

3.2. Propiedades superficiales y sitios activos

Es interesante hacer una breve descripción de las mencionadas zeolitas, que son ampliamente utilizadas en diversos campos, entre los que se encuentra la catálisis heterogénea, por ejemplo en reacciones de óxido-reducción, alquilaciones de compuestos aromáticos, etc.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos y presentan diversas estructuras, entre las que se destacan la llamada zeolita X o zeolita Y (también conocida como *faujasita*), y la zeolita ZSM-5. En la primera, se utiliza la nomenclatura X o Y dependiendo de la relación Si:Al, usando X para el caso en el que hay mayor proporción de aluminio que de silicio. La zeolita ZSM-5, por su parte, está compuesta mayormente por silicio, y su estructura cristalina tridimensional conformada por túneles que se cruzan, como se muestra en la **Figura I-6** [5].

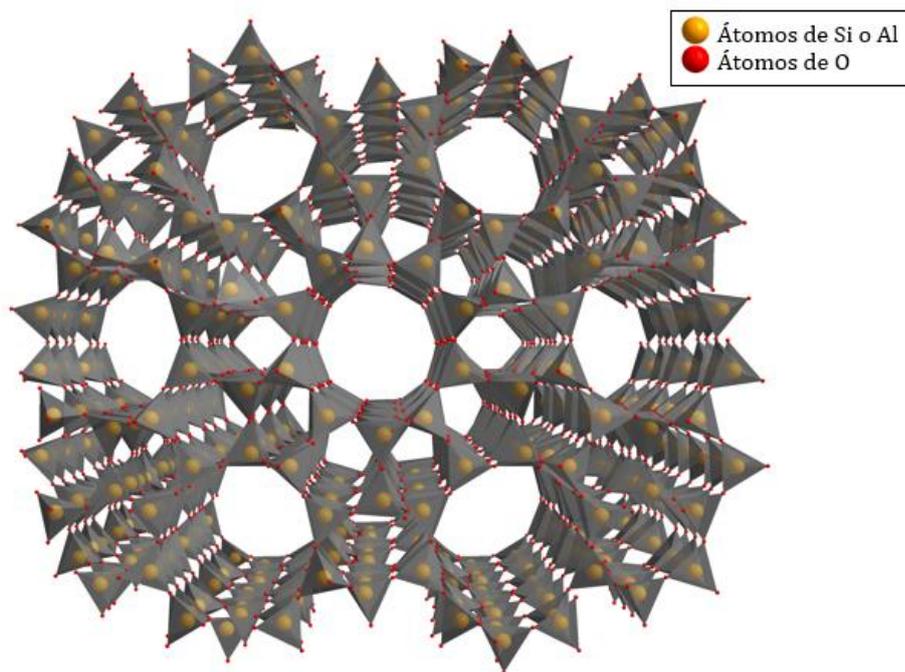
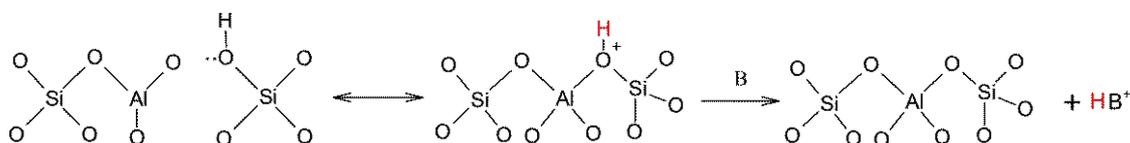


Figura I-6. Estructura de la zeolita ZSM-5, mostrando los canales que se forman en ella†¹

Los sitios de aluminio de la zeolita ZSM-5, tal como sucede con otros catalizadores del grupo de los aluminosilicatos, son sitios fuertemente ácidos. Esto se debe al desequilibrio de carga que genera el catión Al^{3+} que ingresa en el lugar del Si tetravalente. Como el Si está coordinado tetraédricamente, al ingresar el Al trivalente es necesaria la adición de un catión, y cuando este catión es H^+ , se generan sitios ácidos Brönsted muy fuertes, que incluso pueden ser más ácidos que el ácido sulfúrico concentrado (**Esquema I-1**) [5].



Esquema I-1. Interacción del sitio ácido de ZSM-H-5 con una base

Los soportes que contienen alúmina son de gran utilidad en reacciones que requieran catálisis ácida o básica. Además de los sitios ácidos Brönsted explicados anteriormente, a

†¹ "ZSM-5 c-axis 3D" (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ZSM-5_c-axis_3D.png), por Ichwarsnur (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Ichwarsnur>). Licencia mediante CC BY-SA 4.0. Se realizaron modificaciones al fondo y a la señalización de los átomos.

altas temperaturas los grupos oxidrilos adyacentes pueden condensar liberando una molécula de agua, lo cual genera sitios ácidos Al^{3+} y básicos O^{2-} de Lewis [29].

Se generan entonces una gran cantidad de sitios ácidos y básicos superficiales, que coexisten gracias a la rigidez que presenta la superficie de la alúmina. Además, la combinación de la alúmina con otros óxidos ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), genera en el material final diversos sitios ácidos superficiales, que lo hacen adecuado para otros tipos de reacciones [30–32].

Por otro lado, estos sitios superficiales altamente reactivos, ya sean ácidos o básicos, permiten que se depositen otros centros catalíticos, especialmente compuestos metálicos. Las partículas metálicas depositadas en el soporte están muy disponibles para reaccionar con el sustrato debido a que sólo una parte de los átomos que la componen se encuentran en el interior del soporte, y los demás están superficiales y listos para reaccionar con otros reactivos que haya en el medio ya que, al estar ancladas al soporte, no se fusionan entre sí [29].

3.3. Heterogeneización de catalizadores homogéneos

La heterogeneización de un catalizador homogéneo se refiere a la unión del catalizador (fase activa, por ejemplo un compuesto metálico) a un soporte adecuado (orgánico o inorgánico, por ejemplo una zeolita). La unión del catalizador al soporte puede ser sobre su superficie o dentro de los poros del mismo, pudiendo quedar la fase activa encapsulada dentro del soporte [29].

Mediante la heterogeneización de un catalizador homogéneo, se busca obtener un material que sea fácil de recuperar del medio de reacción, y que mantenga los altos niveles de actividad y selectividad característicos del catalizador homogéneo. De esta manera, el material preparado puede utilizarse en reacciones tales como hidrogenaciones, síntesis asimétricas y oxidaciones selectivas [33–35].

Un método muy efectivo para obtener un material en donde se ha depositado uniformemente un catalizador, es la adsorción de la fase activa (que se encuentra en solución como sal) sobre el soporte que puede ser un polvo o un particulado. Los iones de la sal se adsorben sobre la superficie del soporte según el equilibrio que suceda en cada caso, y de

acuerdo a sus isothermas de adsorción. Por ejemplo, en el caso de la sílice, ésta puede adsorber cationes débilmente, en cambio la alúmina puede adsorber tanto cationes como aniones, dependiendo el pH de la solución [29]. Esta adsorción del catalizador en el soporte puede ocurrir mediante fuerzas físicas (fisisorción) o químicas (enlaces covalentes, quimisorción).

Otros métodos comúnmente utilizados para la heterogeneización de catalizadores son: el anclaje (la fase activa se une a la superficie del soporte mediante uniones covalentes) y la fijación química mediante enlaces iónicos (que se realiza por intercambio iónico) [29].

Con respecto a los sitios activos, hay que considerar que la forma de las partículas de un catalizador sólido va a incidir sobre la disponibilidad de estos sitios activos. Es decir, diferentes regiones de la superficie, (que podemos imaginar como llanuras, picos, valles, etc., con sus bordes y esquinas) conllevarán a sitios en los que los átomos tendrán diferentes números de coordinación, y por tanto diferente reactividad [29].

3.4. Desactivación y regeneración de los catalizadores

Los catalizadores, al estar en contacto con el medio de reacción, o también solamente por el contacto con el aire y humedad atmosféricos, van perdiendo actividad, es decir se desactivan. Esto puede suceder por una degradación térmica, por un envenenamiento del catalizador, o por una pérdida del componente activo volátil, entre otros motivos [29].

Una de las causas más habituales de pérdida de actividad de un catalizador, especialmente los catalizadores muy porosos como los que se enumeraron anteriormente, es el *fouling*. Esto es, el bloqueo de los poros del catalizador por diversos compuestos, especialmente los de gran tamaño como los polímeros, pero también es el caso de las moléculas de agua adsorbidas por el contacto del catalizador con la humedad del aire [29].

3.5. Método Sol-Gel

A lo largo de los años se han realizado diferentes definiciones del proceso Sol-Gel, algunas que sólo incluían la preparación de óxidos inorgánicos [36], o que indicaban que los geles debían sintetizarse a partir de alcóxidos, u otras definiciones más amplias como “una ruta coloidal usada para sintetizar cerámicas con un estado intermedio que incluye un sol y/o un gel” [37]. En definitiva, el proceso Sol-Gel, tal como su nombre lo indica, involucra la

formación de un sol que luego gelifica, para finalmente llevar a la síntesis de productos tales como xerogeles, aerogeles o cerámicas.

Con respecto a las reacciones químicas que componen el proceso Sol-Gel, las mismas incluyen [20,26,38]:

- La **hidrólisis** del precursor, por ejemplo el TEOS, que es hidrolizado por una molécula de solvente como puede ser el agua que actúa como nucleófilo llevando a la formación de grupos silanoles HO-Si(OR)₃ (**Esquema I-2 - A**). Si las cantidades de solvente y catalizador son suficientes, la hidrólisis continuará hasta que todos los grupos alcóxidos del precursor sean reemplazados por oxidrilos obteniéndose entonces Si(OH)₄ (**Esquema I-2 - B**).



Esquema I-2. Hidrólisis del TEOS

- La **condensación** de los grupos parcialmente hidrolizados, que en este ejemplo son los silanoles generando, según la reacción, una molécula de agua (**Esquema I-3 - A**) o una de alcohol (**Esquema I-3 - B**).



Esquema I-3. Condensación de los silanoles

- La **polimerización** que sucede si las condiciones son adecuadas para que la condensación continúe, y puede llevar hasta la formación de un complejo polimérico ramificado.

En la **Figura I-7** se muestra un ejemplo de la utilización del método Sol-Gel para la síntesis de xerogeles. Puede verse en esta figura la etapa inicial del sol (suspensión coloidal estable de un sólido en un líquido); luego la formación del gel (sólido poroso compuesto de una red sólida interconectada en una matriz líquida), y finalmente del xerogel.



Figura I-7. Síntesis de xerogeles por el método Sol-Gel

Las condiciones experimentales en las que se forma el gel, tales como temperatura, velocidad de gelificación, o tratamientos térmicos posteriores, determinan la porosidad, dureza y cristalinidad del producto [29,39].

El método Sol-Gel es muy utilizado en la síntesis de materiales mesoporosos, debido a que permite de manera sencilla (controlando las condiciones experimentales) la obtención de una gran variedad de materiales de propiedades físicas y químicas definidas [40].

4. Heteropoliácidos

4.1. Estructura de los heteropoliácidos

Los aniones oxo poliméricos (polioxometalatos) son compuestos polinucleares constituidos por un empaquetamiento compacto de óxidos de un metal de transición, o de varios metales diferentes. Los homopolioxometalatos (isopolioxometalatos) presentan en su estructura un solo tipo de átomo metálico, por ejemplo, el $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ de estructura Lindqvist; en cambio los heteropolioxometalatos están formados por al menos dos átomos metálicos diferentes, por ejemplo, el fosfomolibdato de estructura Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Los ácidos derivados de estos últimos, se denominan heteropoliácidos (HPAs), tal como el ácido fosfomolibdico $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [41].

La estructura del anión Keggin está formada por un tetraedro central XO_4 rodeado de cuatro grupos M_3O_{13} , compuestos cada uno por tres octaedros MO_6 que comparten aristas. Cada uno de estos cuatro grupos comparte vértices tanto con el tetraedro central como con los otros grupos. En la **Figura I-8** se muestra cómo es el ensamblaje de los cuatro trímeros M_3O_{13} hacia el tetraedro central XO_4 [42].

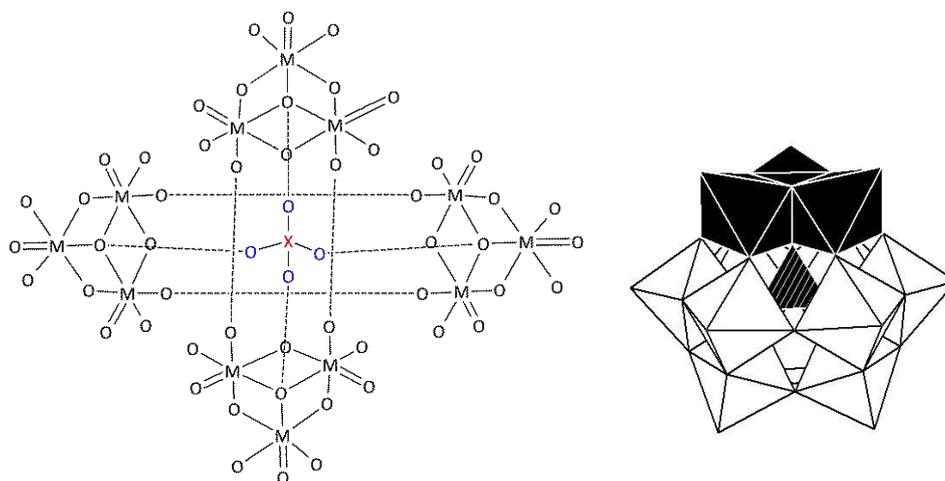


Figura I-8. Estructura primaria del anión Keggin^{†2}

En la **Figura I-9** puede observarse una representación esquemática de la estructura Keggin del anión fosfomolibdato la cual está unida por átomos de oxígeno que podemos

^{†2} "BetaXM12" (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BetaXM12.jpg>), por Rtomsa. Licencia mediante CC BY-SA 3.0.

agrupar en cuatro grupos: Oa internos que unen al tetraedro central PO_4 con los cuatro grupos Mo_3O_{13} , Ob que conectan los grupos Mo_3O_{13} a través de los vértices, Oc que unen los octaedros MoO_6 a través de las aristas para formar las tríadas y Od terminales. En esta figura se numeraron con los números 1 al 4 los átomos de Mo correspondientes a cada una de las tríadas, y se señaló con diferentes colores a los cuatro tipos de oxígenos (Oa, Ob, Oc y Od) en la tríada correspondiente a los Mo_1 .

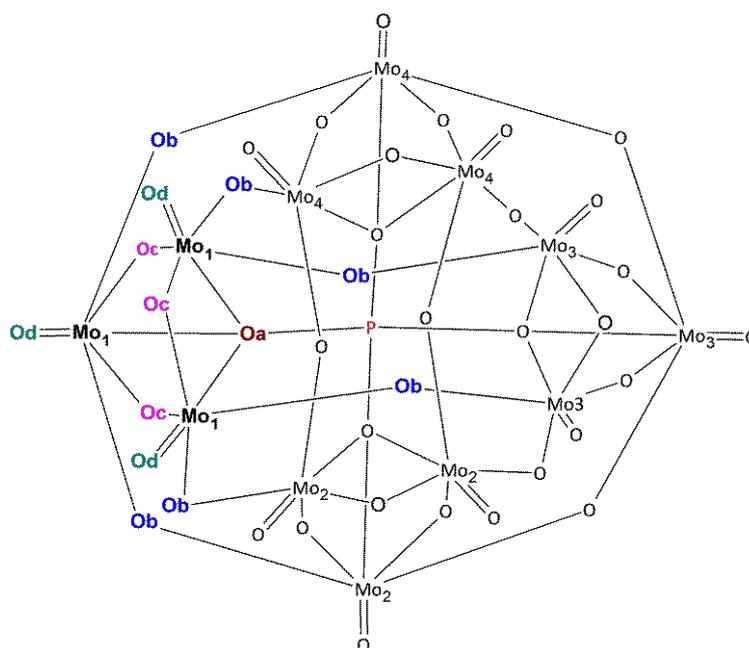


Figura I-9. Tipos de oxígenos presentes en la estructura Keggin del anión fosfomolibdato

La estructura de los heteropoliácidos Keggin es compleja, y esta complejidad permite un elevado movimiento de electrones lo cual hace que estos compuestos sean tan interesantes y posean numerosas aplicaciones como catalizadores, por ejemplo, en reacciones de óxido-reducción. En la **Figura I-10** se muestra una representación espacial del anión fosfomolibdato, donde el centro violeta corresponde al átomo de P, las esferas grises a los átomos de Mo y las esferas rojas a los átomos de O.

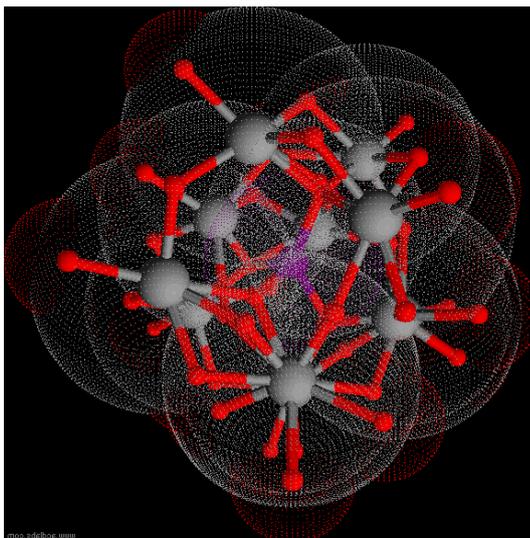


Figura I-10. Representación espacial del anión fosfomolibdato

Cuando a los polioxoaniones se les sustrae uno o más de los octaedros que componen su estructura principal se forman las especies lacunares, las cuales son una clase muy importante de heteropolianiones que pueden actuar como ligandos multidentados, tanto de compuestos inorgánicos como orgánicos [43–45].

Los heteropoliácidos son utilizados como catalizadores en numerosas reacciones (hidratación, deshidratación, condensación, reducción, oxidación [46], etc.) debido a su gran fuerza ácida y a sus propiedades redox. Su actividad catalítica está determinada por la estructura primaria del heteropolianión; por el arreglo tridimensional que tiene el heteropolianión en el espacio, con los cationes y las aguas de cristalización (estructura secundaria), y por los tamaños de poro, de partícula, etc. (estructura terciaria) [29,47,48].

Estos compuestos son estables en un amplio rango de presiones y temperaturas, no son corrosivos y son económicos, por lo que son un excelente reemplazo al empleo tradicional de ácidos nocivos tales como el ácido sulfúrico o el fluorhídrico, pero poseen baja área superficial y son muy solubles en solventes polares, lo que hace necesario soportarlos o incluirlos en algún soporte para que puedan ser utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones en fase líquida.

4.2. Mecanismos de catálisis en los heteropoliácidos

Guixian Li y col. explican en su trabajo que existen tres mecanismos catalíticos diferentes que pueden suceder en los HPAs, de acuerdo a su estructura jerárquica diferenciada (primaria, secundaria y terciaria)[49]:

- **Catálisis superficial:** es la catálisis heterogénea típica que ocurre sobre la superficie del catalizador sólido, siendo entonces una reacción bidimensional (**Figura I-11 - a**).
- **Catálisis másica pseudo-líquida:** cuando la difusión de las moléculas del reactivo en el catalizador sólido (preferentemente en la red en lugar de los poros) ocurre con mayor velocidad que la reacción en sí, sucede la formación de una fase pseudo-líquida en la que puede ocurrir la reacción catalizada por el HPA. El catalizador entonces, en esta fase pseudo-líquida, siendo sólido se comporta como líquido (**Figura I-11 - b**).
- **Catálisis másica en presencia de electrones o protones:** los protones o electrones involucrados en este tipo de catálisis se encuentran en los sitios activos de la superficie del catalizador, y tienen la posibilidad de difundir a través de todo el volumen del catalizador sólido (**Figura I-11 - c**).

Además, la flexibilidad que existe en la estructura de los HPAs (estructura secundaria variable) genera que las moléculas de reactivo polares o básicas se puedan absorber con facilidad en la red del catalizador sólido y reaccionen allí, por lo que la reacción que sucede es tridimensional tal como las reacciones en solución. Esto hace que catalizadores sean muy activos y tengan selectividades altas [49,50].

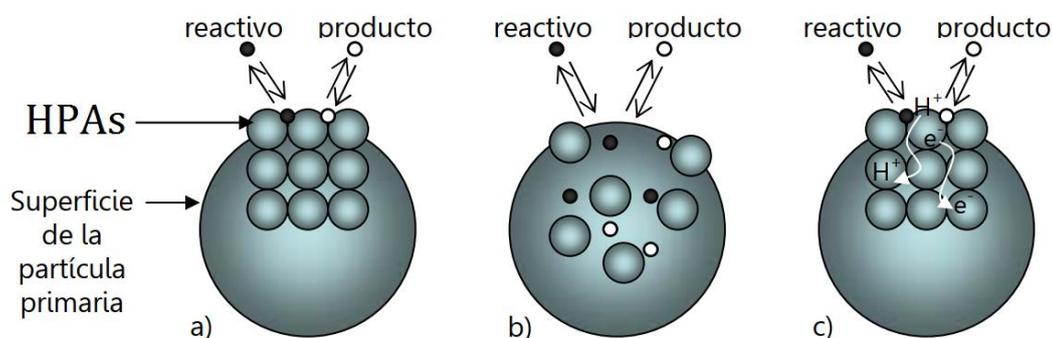


Figura I-11. Tipos de catálisis en los HPAs sólidos: catálisis superficial (a), catálisis másica pseudo-líquida (b) y catálisis másica en presencia de electrones o protones (c)[49]

4.3. Capacidad oxidativa de los heteropoliácidos

Los heteropolianiones con estructura Keggin formados con metales de transición tales como W, Mo, V y Nb, son capaces de aceptar un gran número de electrones manteniendo estable su estructura. Esta propiedad se debe a que poseen configuración d^0 , es decir, en su estado de oxidación más alto el orbital d se encuentra vacío, y por consiguiente disponible para aceptar electrones. El ingreso de uno o dos electrones a la estructura del heteropolianión, genera un compuesto reducido de color azulado (heteropolyblue), y el ingreso de electrones adicionales generará un compuesto de color marrón (heteropolybrown) [50–53].

4.4. Elementos dopantes

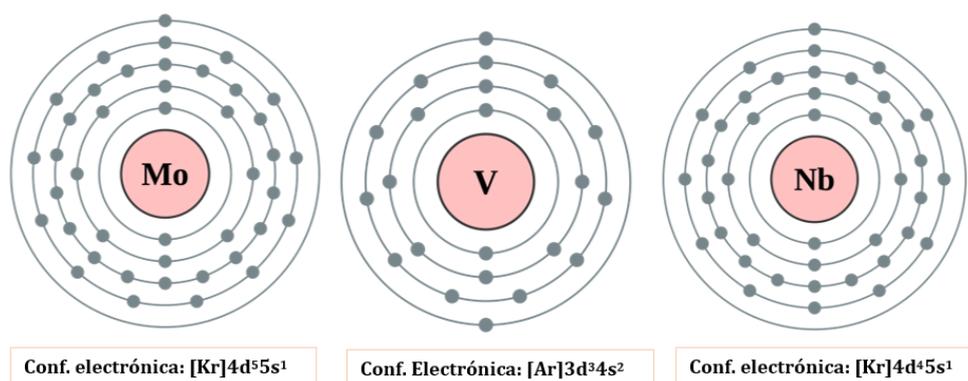


Figura I-12. Elementos metálicos componentes de los HPAs empleados^{†3}

^{†3} - "Electron shell 042 Molybdenum"

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_shell_042_Molybdenum.svg), por Pumbaa (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Pumbaa80>), original por Greg Robson (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:GregRobson>). Licencia mediante CC BY-SA 2.0 UK. Se realizaron modificaciones en la escritura de la configuración electrónica.

- "Electron shell 023 Vanadium."

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_shell_023_Vanadium.svg), por Pumbaa (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Pumbaa80>), original por Greg Robson (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:GregRobson>). Licencia mediante CC BY-SA 2.0 UK. Se realizaron modificaciones en la escritura de la configuración electrónica.

"Electron shell 041 Niobium"

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_shell_041_Niobium.svg), por Pumbaa (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Pumbaa80>), original por Greg Robson (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:GregRobson>). Licencia mediante CC BY-SA 2.0 UK. Se realizaron modificaciones en la escritura de la configuración electrónica.

Con el fin de mejorar ciertas propiedades de los heteropolianiones (por ejemplo, su capacidad oxidativa), suelen sustituirse uno o más de los metales periféricos (o adenda) M^{6+} por diferentes iones metálicos. En particular, en este trabajo de Tesis se utilizan V y Nb como elementos dopantes del ácido fosfomolibdico, por lo que a continuación se detallan algunos datos de importancia de los elementos metálicos que conforman los HPAs preparados: Mo, V y Nb.

4.4.1. Molibdeno (Mo)

El molibdeno (perteneciente al grupo 6 y período 5 de la tabla periódica) es uno de los elementos de transición que tienen actividad biológica [54]; por ejemplo, una enzima muy importante que contiene Mo es la nitrogenasa, que está presente en bacterias que la utilizan para reducir el N_2 atmosférico a NH_4^+ [55]. El Mo tiene un peso atómico de 95,94, y su número atómico es 42.

Este elemento sobresale por su extraordinaria versatilidad química: posee estados de oxidación que van desde -2 a +6, es capaz de coordinar con hasta ocho ligandos (tanto orgánicos como inorgánicos) [56], que mantienen su estructura incluso al reducirse, como es el caso del octacianomolibdato (**Esquema I-4**) [5]. Además, puede formar compuestos polinucleares que contienen enlaces Mo-Mo y/o ligandos puente [56].



Esquema I-4. Reducción del complejo octacianomolibdato

Los compuestos de molibdeno más comunes son el disulfuro, y los compuestos de Mo^{6+} , como por ejemplo Na_2MoO_4 (que contiene el ión tetraédrico MoO_4^{2-}), MoO_3 , y varios polimolibdatos, los cuales consisten en poliedros unidos que contienen 4, 5 y 6 Mo^{6+} coordinados entre sí, siendo la coordinación 5 el caso menos habitual [56].

En sus estados de oxidación más elevados, predominan en la química del Mo las oxo-especies, que pueden tener un O terminal (**Figura I-13 - a**), puente de O (**Figura I-13 - b**), o ambos (**Figura I-13 - c**). Los compuestos con oxígeno terminal existen con Mo en su estado de oxidación entre +4 y +6, y los compuestos que poseen Mo^{3+} sólo tienen O puente [56].

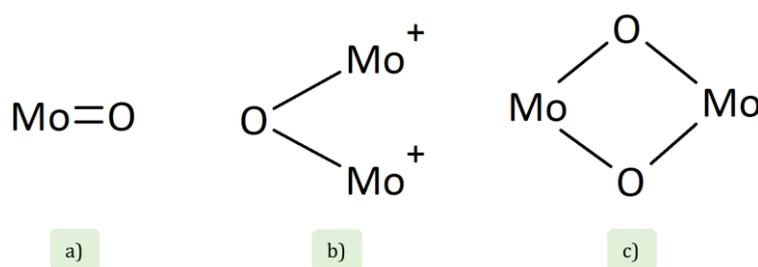


Figura I-13. Especies oxo del molibdeno

En relación al empleo de este tipo de compuestos como catalizadores en reacciones de oxidación, hay dos aspectos de la química del molibdeno que son especialmente relevantes: el hecho de que el Mo se interconvierte fácilmente entre sus estados de oxidación +5 y +6, y que el cambio en el número de coordinación para Mo⁶⁺ es fácil de conseguir, siendo muy comunes los complejos de Mo con 4, 5 y 6 ligandos. Estos dos aspectos hacen que haya una baja energía de activación para la transferencia de electrones y para la creación de vacancias aniónicas, las cuales pueden ser aprovechadas por el sustrato para interactuar con el catalizador. Entonces, en las oxidaciones catalizadas por óxidos de Mo, el sustrato reacciona con iones oxo de la red catalítica en vez de reaccionar con los O del medio de reacción directamente, y luego el óxido de la red se regenera al reaccionar el catalizador con O del medio. Por lo tanto, los iones metálicos del catalizador están involucrados en reacciones de óxido-reducción que implican transferencia de oxígeno [56].

4.4.2. Vanadio (V)

El vanadio (perteneciente al grupo 5 y período 4 de la tabla periódica) tiene un peso atómico de 50,94, y su número atómico es 23. Sus estados de oxidación van desde -1 hasta +5, y posee una gran variedad de números y geometrías de coordinación. Entre las especies que forma, es muy común el complejo tetraédrico [VO₄]³⁻. Aquí, el anión oxo (O²⁻), el cual es rico en electrones, puede donarlos al centro metálico a través de dos enlaces π entre orbitales p del anión oxo, y los orbitales d del catión metálico, aparte del enlace σ propio de la coordinación [57].

Los diferentes ligandos afectan los potenciales redox de los complejos de vanadio, pudiendo existir varios ligandos distintos en la misma solución, como por ejemplo iones oxo

en agua. Los ligandos oxo dianiónicos en la esfera de coordinación son muy importantes para las especies V^{4+} y V^{5+} debido a que estabilizan estos estados de oxidación elevados por donación de electrones. Además, el equilibrio ácido-base entre los ligandos agua y oxo es crucial para la capacidad redox del centro V [57].

Los complejos de V con elevados números de oxidación son comúnmente utilizados en reacciones de oxidación de sulfuros y de compuestos aromáticos, en deshidrogenaciones, epoxidaciones, etc. Y los mecanismos de estas reacciones redox incluyen transferencia de oxígeno y de electrones [57].

El V es muy utilizado para reemplazar parcialmente al W o al Mo en la estructura Keggin de los HPAs, debido a que con su incorporación en esta estructura se aumenta la carga negativa del polianión y con ello se modifica la estabilidad a pH elevados, lo cual es muy importante a la hora de utilizar los HPAs como catalizadores [58,59].

En el caso del ácido fosfomolibdico, la incorporación del V genera un compuesto con un potencial de oxidación mayor debido al electrón extra del V [60–62]. El V^{5+} tiene la posibilidad de aceptar electrones del sustrato y reducirse a V^{4+} , el cual puede luego oxidarse nuevamente con el agente oxidante adecuado, por lo que los compuestos del tipo $[PMo_{12-n}V_nO_{40}]^{(3+n)-}$ pueden actuar como oxidantes multielectrónicos reversibles [63].

4.4.3. Niobio (Nb)

El niobio (perteneciente al grupo 5 y período 5 de la tabla periódica) tiene un peso atómico de 92,91 y su número atómico es 41. Es similar al V en tamaño y electronegatividad, lo cual es prometedor en términos de su adecuada incorporación a la estructura Keggin de un HPA, por lo que está siendo objeto de estudio en los últimos años [64].

Numerosos trabajos indican que la incorporación de Nb en la estructura de un sólido genera un aumento en la acidez de la muestra, tanto en sitios ácidos Lewis como Brönsted [15], y se ha utilizado como catalizador ácido en diferentes formas [65], por ejemplo, como óxido de Nb^{5+} (Nb_2O_5) [66] y como $HNbMoO_6$ [67]. Además, investigadores han realizado estudios mediante espectroscopía Raman e IR con adsorción de piridina para determinar la acidez del Nb_2O_5 másico o soportado, concluyendo que se forman sitios octaédricos NbO_6 altamente distorsionados que son sitios ácidos de Lewis, así como también sitios NbO_7 y NbO_8 que poseen acidez tipo Brönsted. Además, se sabe que las propiedades de

los compuestos con Nb se determinan por las diferentes energías de unión de este elemento, lo cual depende del entorno en que se encuentre (que determina su estado de oxidación y su estabilidad), y esto influye en la acidez y en las propiedades catalíticas de estos materiales [68,69].

El Nb y sus óxidos han sido muy estudiados debido a sus propiedades superconductoras [70]. La elevada reactividad química que posee el Nb hace que sea muy utilizado como catalizador heterogéneo [68,71] y lo hace susceptible a impurificarse con otros elementos tales como O, N o C, y de hecho, las impurezas intersticiales de O tienen una fuerte influencia en las propiedades físicas del Nb, particularmente en sus propiedades superconductoras [72,73]. Por otro lado, el empleo de catalizadores conteniendo Nb está ganando importancia en reacciones en fase líquida o que requieran altas temperaturas, debido a que la presencia de Nb estabiliza el catalizador, aumentando la actividad del mismo y prolongando su ciclo de vida [68].

Lindau y Spicer [74] estudiaron las etapas en las que se produce la oxidación del Nb, y concluyeron que esto depende de las impurezas intersticiales de O, pues la disolución de O intersticial en la matriz de Nb actuaría en una etapa precursora antes de que el óxido comience a crecer. Según este estudio, se forma inicialmente una fina capa de NbO, a la que le sigue (si hay una mayor exposición de O y/o altas temperaturas) la formación de NbO₂ y finalmente Nb₂O₅ [75].

Ya se han utilizado catalizadores conteniendo Nb en numerosas reacciones de oxidación de diversos compuestos orgánicos tales como alcoholes [76,77], *n*-butano [78], ciclohexeno [79], y sulfuros en fase líquida [68,80–84]. Algunas de estas reacciones utilizan catalizadores del tipo de los HPAs: Dawson [85] o Keggin tal como H₄PW₁₁NbO₄₀ [64], y peróxido de hidrógeno como agente oxidante [86].

4.5. Método de síntesis hidrotérmica

Para la preparación de los HPAs es muy utilizado el método de síntesis hidrotérmica [50,62,87]. Este proceso se compone básicamente de tres pasos, que son: primero conseguir un sistema sobresaturado, segundo la nucleación, y finalmente el crecimiento de los cristales. Esta síntesis suele verse afectada por la composición molar del hidrogel, por la temperatura, por el tiempo de reacción y por la acidez del medio [29].

4.6. Vinculación heteropoliácido-soporte

Entre los materiales comúnmente utilizados como soporte de los HPAs se encuentra la sílice, en la cual las moléculas del catalizador pueden adsorberse con bastante facilidad gracias a la interacción de los OH de la superficie de la sílice con los iones de la fase activa que se encuentren en solución [88]. Esta interacción es lo que hace que la estructura Keggin del HPA sea estable en este soporte, pero también puede generar una reducción en las propiedades ácidas y redox del catalizador [89-91].

Si se utilizan soportes de acidez más elevada que la sílice, la interacción del HPA con este soporte aumentará, pero puede ocasionar la desestabilización del HPA, con la consecuente pérdida de su estructura [24].

Se han realizado diversas postulaciones sobre posibles mecanismos que expliquen esta interacción entre el HPA y el soporte (que depende de la estructura de poro del soporte y la polaridad del solvente, entre otras), que incluyen variantes dependiendo del soporte empleado. Por ejemplo, Sebulsky y Henke mencionaron la situación de una adsorción reversible del HPA sobre un soporte mixto de sílice y alúmina, y además analizaron que sobre la alúmina pueden ser resorbidas diversas sales de aluminio [24,50].

Uno de los mecanismos que se han propuesto para explicar la interacción del HPA con los OH de la superficie de los soportes, incluye un intercambio en dos etapas donde la primera haría que los oxidrilos de la superficie se intercambien más fácilmente, y esto puede llevar a una pérdida de actividad del catalizador si el soporte es alúmina, debido a que ésta posee OH básicos. Otro mecanismo posible sería que suceda una coordinación entre el heteropolianión (en solución) con los oxidrilos protonados de la superficie del soporte, formando un complejo superficial (*outersphere surface complex*) (**Figura I-14**). Debido a la enorme diferencia de fuerza ácida que hay entre el HPA y el soporte, con esta interacción se pueden generar diversos intermediarios activos, cada uno con su fuerza ácida y su fuerza de inmovilización al soporte (inmovilización que a su vez depende de la acidez del HPA en sí, y del pH de la solución) [47]. En particular, en solución ácida los OH protonados de la superficie del soporte interaccionan electrostáticamente con el anión del HPA (**Figura I-14 y Figura I-15**) [24,50,92].

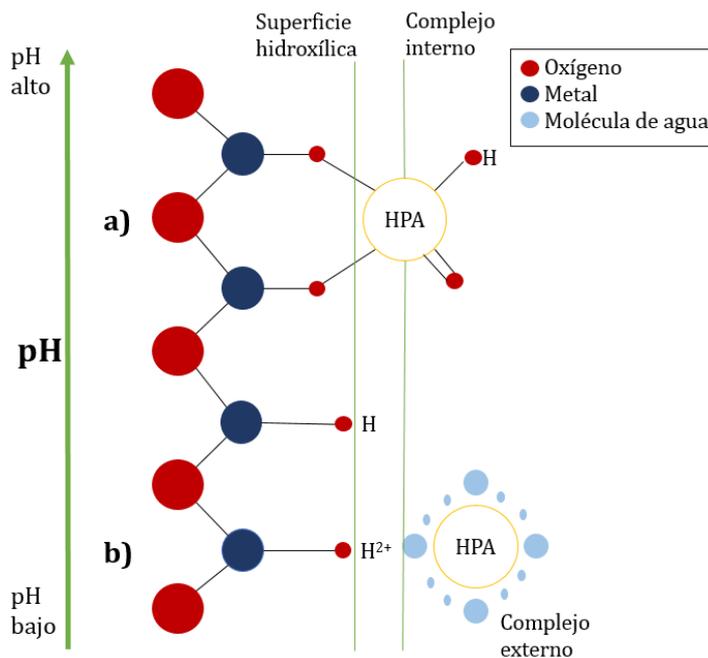


Figura I-14. Interacción de los oxidrilos superficiales del HPA con el soporte mediante los mecanismos de intercambio (a) y coordinación (b)[24,50]

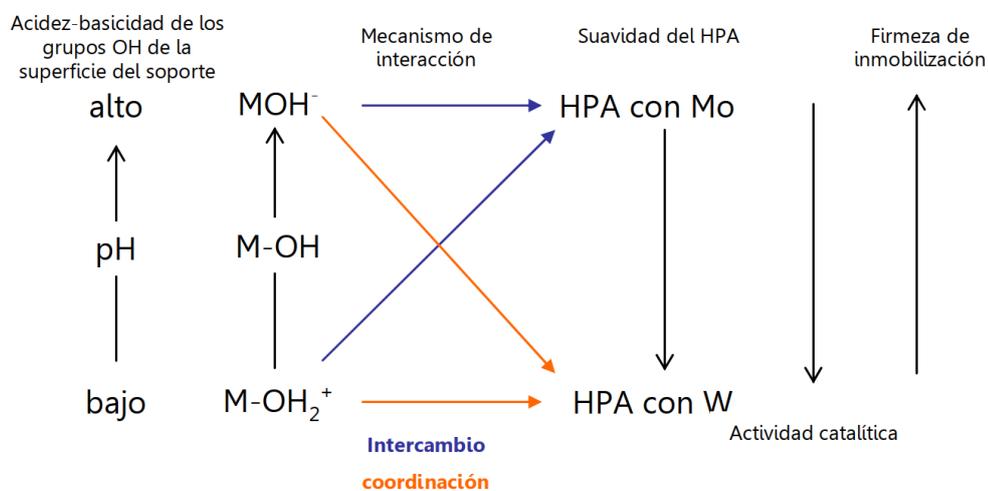


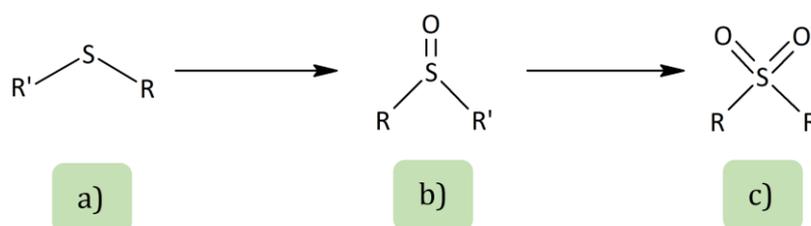
Figura I-15. Mecanismo de interacción HPA/soporte seguido según el pH del medio[24,50]

5. Reacciones de oxidación

Las reacciones de oxidación se encuentran entre las reacciones químicas más importantes para introducir funcionalidad en una molécula. La Química Verde busca reemplazar las típicas vías de oxidación que utilizan cantidades estequiométricas de agentes oxidantes peligrosos, tales como el KCr_2O_7 [93] o KMnO_4 [1,94]. La fuente de oxígeno es un tema principal a la hora de diseñar un proceso ecológicamente benigno, siendo las fuentes más usadas aire, oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno (el cual genera solamente agua como subproducto). Este último, a pesar de ser más costoso que el oxígeno molecular, tiene la ventaja de ser de manipulación más sencilla, ser seguro de almacenar y transportar, y tener un alto porcentaje de oxígeno efectivo (47% de oxígeno activo para 100% de peróxido de hidrógeno); pero en contraposición, su reactividad no es muy elevada, y se descompone fácilmente [95,96].

5.1. Sulfuros, sulfóxidos y sulfonas

La oxidación selectiva de sulfuros (**Esquema I-5**) es una reacción de mucha importancia debido a los múltiples usos que tienen los sulfóxidos y las sulfonas. Muchas sulfonas se utilizan en la industria agraria como plaguicidas [97,98], las sulfonas cíclicas se emplean en la industria farmacéutica como intermediarios en la síntesis de compuestos biológicamente activos tales como lactonas y lactamas [99] y en la industria química como reactivos en síntesis de Diels-Alder [99–101]. Además, sulfóxidos y sulfonas se emplean por sus propiedades antibacteriales [102,103], antimicrobianas [104,105], como antiinflamatorios [106], como agentes antitumorales [107], como agentes de transferencia de oxígeno, en catálisis asimétrica, etc. [108–111].



Esquema I-5. Oxidación de un sulfuro (a) a su sulfóxido (b) y posteriormente a la sulfona (c)

Los HPAs, y particularmente los fosfomolibdatos, son muy utilizados en la obtención selectiva de sulfóxidos y sulfonas a partir de los sulfuros correspondientes, utilizando como oxidante peróxido de hidrógeno acuoso [112], tanto en fase homogénea como heterogénea. Los ácidos fosfomolibdico, silicomolibdico, fosfotúngstico y silicotúngstico, entre otros HPAs, son empleados como catalizadores másicos (fase homogénea) o soportados/incluidos (fase heterogénea) en soportes tales como sílice, alúmina, titania, zirconia e incluso matrices organometálicas tal como Cu-ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico [113–117].

5.2. Mecanismo de oxidación de sulfuros

Los sulfuros son nucleófilos fuertes y se oxidan con relativa facilidad al sulfóxido correspondiente por medio de reactivos electrófilos que le transfieren oxígeno [118]. En cambio, la oxidación del sulfóxido a la sulfona ocurre tanto por medio de electrófilos como de nucleófilos [119,120].

Smith y col. analizaron diversos mecanismos para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas con peróxido de hidrógeno como oxidante, usando catalizadores de Mn [121]. Estos investigadores encontraron que el agente oxidante (H_2O_2) cambia su naturaleza, actuando como electrófilo en la oxidación a sulfóxido, y como nucleófilo en la oxidación a sulfona. Además, usaron reactivos marcados con ^{18}O , comprobando que entre el H_2O_2 y el H_2O , el O que se incorpora al producto proviene del peróxido de hidrógeno.

Por su parte, Chellamani y Harikengaram propusieron un mecanismo para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos catalizada por polioxoaniones de Mo, W y V, que se inicia por la generación de una especie electrofílica intermediaria metal/peroxo, la cual transfiere un átomo de O al sulfuro para formar el sulfóxido; mecanismo que es aceptado por otros autores [50,122–124] (**Figura I-16**).

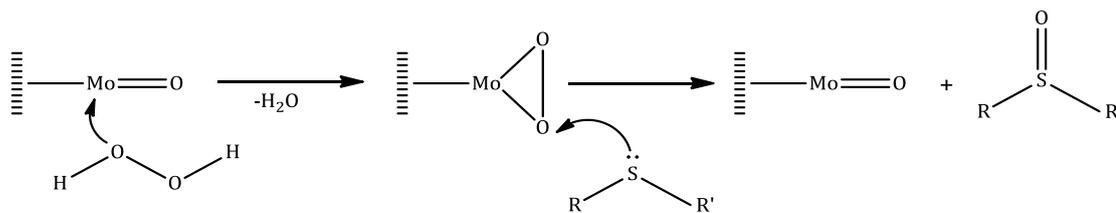


Figura I-16. Posible mecanismo de la oxidación de sulfuros a sulfóxidos empleando H_2O_2 como agente oxidante y un HPA como catalizador[50]

Luego, para continuar la oxidación del sulfóxido hacia la sulfona, ocurre el ataque nucleofílico sobre el átomo de S que presenta densidad de carga positiva, mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular ($\text{S}_\text{N}2$) (**Figura I-17**).

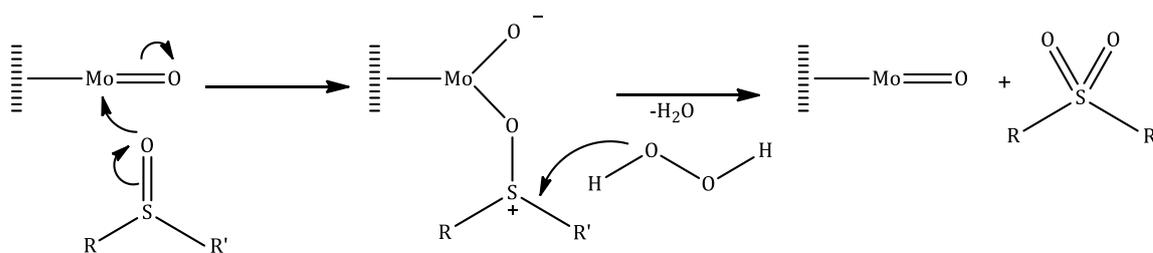
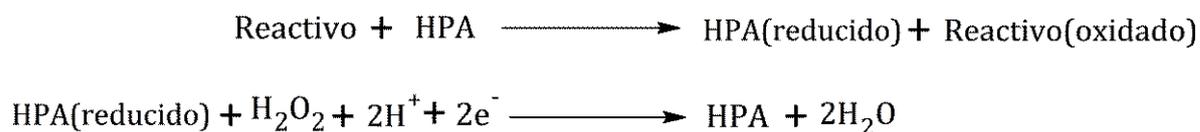


Figura I-17. Posible mecanismo de la oxidación de sulfóxidos a sulfonas empleando H_2O_2 como agente oxidante y un HPA como catalizador[50]

El mecanismo general de oxidación empleando HPA como catalizador (oxidante reversible) es del tipo de transferencia de electrones [125], siendo el agente oxidante O_2 , O_3 o H_2O_2 (**Esquema I-6**).



Esquema I-6. Oxidación empleando un HPA como catalizador

A raíz de la importancia que tienen los sulfóxidos y las sulfonas, en este trabajo de Tesis se estudia la síntesis de ambas familias de compuestos, mediante la oxidación catalítica empleando los catalizadores preparados. Ya que se busca que la ruta de las síntesis realizadas se adecue a los principios de la Química Verde, utilizamos como agente oxidante peróxido de hidrógeno acuoso y etanol como solvente.

6. Bibliografía

- [1] J. Clark, D. Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry & Technology*, 1st ed., Blackwell Science Ltd, Osney Mead, Oxford, 2002.
- [2] K. Kümmerer, J.H. Clark, V.G. Zuin, Rethinking chemistry for a circular economy, *Science* 367 (6476), 369–370, 2020.
- [3] B. Hannon, *System energy and recycling: A study of the beverage industry*, Eng. Libr. Univ. Illinois, 1973.
- [4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [5] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, 2010.
- [6] N.S. Punekar, *Enzymes: Catalysis, Kinetics and Mechanisms*, Springer, 2018.
- [7] X. Huang, M. Cao, H. Zhao, Integrating biocatalysis with chemocatalysis for selective transformations, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 55, 161–170, 2020.
- [8] E.J. Houdry, Catalytic structure and composition, United States Patent Office, 2,742,437, 1956.
- [9] L. Dada, V.E. Manzano, O. Varela, Synthesis of enantiomerically pure enones (2-benzyloxy-pyran-3-ones) derived from pentoses, *Carbohydr. Res.* 479 (2019) 31–40.
- [10] G. Pasquale, P. Vázquez, G. Romanelli, G. Baronetti, Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst, *Catal. Commun.* 18 (2012) 115–120.
- [11] I. Thapa, S. Ntais, R. Clément, E.A. Baranova, Q. Gu, S.N. Steinmann, C. Michel, M.K. Lau, C.S. Hass, J. Millis, R.T. Baker, C6 Diacids from homocitric acid lactone using relay heterogeneous catalysis in water, *Catal. Today.* 319 (2019) 191–196.
- [12] X. Pu, Y. Su, Heterogeneous catalysis in microreactors with nanofluids for fine chemicals syntheses: Benzylolation of toluene with benzyl chloride over silica-immobilized FeCl₃ catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 184 (2018) 200–208.
- [13] Z.H. Li, L.P. Xue, Q.P. Qin, J. Zhang, J.M. Wang, X.Y. Zhang, B.T. Zhao, A zinc(II) coordination polymer material with Lewis basic pyridyl sites: Structure,

- photoluminescence, and heterogeneous catalysis, *J. Solid State Chem.* 274 (2019) 81–85.
- [14] L.R. V. da Conceição, L.M. Carneiro, D.S. Giordani, H.F. de Castro, Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia, *Renew. Energy.* 113 (2017) 119–128.
- [15] J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs, Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation, *J. Catal.* 135 (1992) 186–199.
- [16] G. Romanelli, P. Vázquez, L. Pizzio, N. Quaranta, J. Autino, M. Blanco, C. Cáceres, Phenol tetrahydropyranlation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure, *Appl. Catal. A Gen.* 261 (2004) 163–170.
- [17] E.F. Freitas, M.F. Paiva, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification, *Catal. Today.* 289 (2017) 70–77.
- [18] J.C. Védrine, Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis, *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 1627–1636.
- [19] S.P. Dubey, A.D. Dwivedi, M. Sillanpää, H. Lee, Y.N. Kwon, C. Lee, Adsorption of As(V) by boehmite and alumina of different morphologies prepared under hydrothermal conditions, *Chemosphere.* 169 (2017) 99–106.
- [20] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., Elsevier, 1990.
- [21] D.N. Zambrano, M.O. Gosatti, L.M. Dufou, D.A. Serrano, M.M. Guraya, S. Perez-Catán, Nanostructure of gamma-alumina prepared by a modified Sol-Gel technique, *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Mater. Metall. Eng.* 10 (2016) 655–660.
- [22] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, I. Holclajtner-Antunović, Mesoporous silica directly modified by incorporation or impregnation of some heteropolyacids: Synthesis and structural characterization, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 19–25.
- [23] D.H. Kuo, B.Y. Cheung, R.J. Wu, Amorphous aluminum silicate films by metal-organic chemical vapor deposition using aluminum-tri-sec-butoxide and tetraethyl orthosilicate, *J. Non. Cryst. Solids.* 324 (2003) 159–171.

- [24] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 183–197.
- [25] A. Micek-Ilnicka, E. Bielańska, L. Lityńska-Dobrzyńska, A. Bielański, Carbon nanotubes, silica and titania supported heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ as the catalyst for ethanol conversion, *Appl. Catal. A Gen.* 421–422 (2012) 91–98.
- [26] R. Arreche, Inclusión de Ag en materiales basados en sílice y circonia, sintetizados por el método sol-gel, para su aplicación como aditivos antimicrobianos en pinturas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina, 2016.
- [27] P. Xia, S. Zuo, F. Liu, C. Qi, Ceria modified crystalline mesoporous Cr_2O_3 based nanocomposites supported metal oxide for benzene complete oxidation, *Catal. Commun.* 41 (2013) 91–95.
- [28] I. Kaskow, I. Sobczak, M. Ziolk, V.C. Corberán, The effect of support properties on n-octanol oxidation performed on gold – silver catalysts supported on MgO, ZnO and Nb $2O_5$, *Mol. Catal.* 482 (2020) 110674.
- [29] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [30] M. Trueba, S.P. Trasatti, γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3393–3403.
- [31] B. Himmel, T. Gerber, H. Birger, G. Holzhofer, A. Olbertz, Structural characterization of SiO_2 - Al_2O_3 aerogels, 186 (1995) 149–158.
- [32] H. He, Enyun, Huang, Guan, Fan, Z. Yang, Chao, Wang, Hui, Tian, Y. Wang, Longjiang, Zhao, Macroporous alumina- and titania-based catalyst for carbonyl sulfide hydrolysis at ambient temperature, *Fuel.* 246 (2019) 277–284.
- [33] B. Clapham, T.S. Reger, K.D. Janda, Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry, *Tetrahedron.* 57 (2001) 4637–4662.
- [34] S. Molaei, M. Ghadermazi, Heterogeneously catalyzed selective aerobic oxidation of sulfides with supported Dy on SBA-15 as recyclable catalyst under green condition, *Solid State Sci.* (2020) 106148.

- [35] H. Ghafuri, G. Jafari, A. Rashidizadeh, F. Manteghi, Co^{2+} immobilized on highly ordered mesoporous graphitic carbon nitride (ompg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Co}^{2+}$) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for one-pot tandem selective photo-oxidation/Knoevenagel condensation, *Mol. Catal.* 475 (2019) 110491.
- [36] D.L. Segal, Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates, *J. Non. Cryst. Solids.* 63 (1984) 183–191.
- [37] A.C. Pierre, Introduction to sol-gel processing, in: L. Klein (Ed.), *Sol-Gel Process. Technol. Appl.*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, USA, 1998.
- [38] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, Correlation between physical properties and structure of silica xerogels, *J. Non. Cryst. Solids.* 347 (2004) 128–137.
- [39] S.T. LePage, R. Schlögl, M.S. Wainwright, F. Sch, K. Unger, E.I. Ko, H. Jacobsen, K. Kleinschmit, P.G. Menon, B. Delmon, K.-Y. Lee, M. Misino, M., Oyama, Preparation of Solid Catalysts: Sections 2.0 and 2.1, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [40] S. Soltani, U. Rashid, S.I. Al-Resayes, I.A. Nehdi, Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review, *Energy Convers. Manag.* 141 (2017) 183–205.
- [41] Y.P. Jeannin, The nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure, *Chem. Rev.* 98 (1998) 51–76.
- [42] J.C. Ruiz, Química de los Polioxometalatos Estudio termodifractométrico de la deshidratación del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (2014) 1–43.
- [43] C. Nozaki Kato, Y. Makino, M. Yamasaki, Y. Kataoka, Y. Kitagawa, M. Okumura, Synthesis and X-Ray Crystal Structure of α -Keggin-Type Aluminum-Substituted Polyoxotungstate, in: D.Y. Mastai (Ed.), *Adv. Cryst. Process.*, InTech, 2012: pp. 593–610.
- [44] Z. Liang, J. Yu, Y. Zhang, P. Ma, Pengtao, Q. Mao, J. Wang, A lacunary heteropolyniobate linked by $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ions, *Inorg. Chem. Commun.* 111 (2020) 107612.
- [45] J. Wang, P. Ma, Y. Shen, J. Niu, Tetra-transition-metal substituted weakley-type sandwich germanotungstates and their derivatives decorated by transition-metal complexes, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 3130–3133.
- [46] V. Palermo, Á.G. Sathicq, P.G. Vázquez, H.J. Thomas, G.P. Romanelli, Doped Keggin

- heteropolyacids as catalysts in sulfide oxidation, *React. Kinet. Mech. Catal.* 104 (2011) 181–195.
- [47] Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, Y. Hu, Heterogenization of heteropolyacids: A general discussion on the preparation of supported acid catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2546–2560.
- [48] P. Mothé-Esteves, M. Maciel Pereira, J. Arichi, B. Louis, How Keggin-type polyoxometalates self-organize into crystals, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 371–378.
- [49] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 67–76.
- [50] V. Palermo, Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [51] R. Ian Buckley, R.J.H. Clark, Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 167–218.
- [52] M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Anions as Oxo Complexes and Their Reducibility to Mixed-Valence "Blues", *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1973–1974.
- [53] K. Piepgrass, M.T. Pope, Heteropoly "Browns" as Class I Mixed Valence (W(IV,VI)) Complexes. Tungsten-183 NMR of W(IV) Trimers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1586–1587.
- [54] J.T. Spence, Biological aspects of molybdenum coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 4 (1969) 475–498.
- [55] G. Rayner-Canham, *Química inorgánica descriptiva*, 2nd ed, Pearson Education, 2000.
- [56] P.C.H. Mitchell, The chemistry and uses of molybdenum: Introductory lecture, *J. Less-Common Met.* 36 (1974) 3–11.
- [57] K.T. Kan Kanamori, Chapter 1: Inorganic Chemistry of Vanadium, in: H. Michibata (Ed.), *Vanadium Biochem. Mol. Biol. Approaches*, Springer Science, 2012: pp. 3–31.
- [58] X. López, C. Bo, J.M. Poblet, Electronic properties of polyoxometalates: Electron and

- proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells–Dawson anions, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12574–12582.
- [59] K. Nomiya, Y. Nemoto, T. Hasegawa, S. Matsuoka, Multicenter active sites of vanadium-substituted polyoxometalate catalysts on benzene hydroxylation with hydrogen peroxide and two reaction types with and without an induction period, *J. Mol. Catal. A Chem.* 152 (2000) 55–68.
- [60] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates, Volume 2*, in: I. V. Kozhevnikov (Ed.), *Catal. Fine Chem. Synth.*, Wiley, J., England, 2002.
- [61] P. Villabrille, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez, C. Cáceres, Synthesis and characterization of Fe- and Cu-doped molybdovanadophosphoric acids and their application in catalytic oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 324 (2007) 69–76.
- [62] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 101–111.
- [63] A.A. Shatalov, H. Pereira, Molybdo-vanado-phosphate heteropolyanion catalyzed pulp ozonation in acetone/water solution. Part 1. Effect of process variables, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4616–4621.
- [64] D.R. Park, S.H. Song, U.G. Hong, J.G. Seo, J.C. Jung, I.K. Song, Redox properties and catalytic oxidation activities of polyatom-substituted $H_nPW_{11}M_1O_{40}$ ($M = V, Nb, Ta, \text{ and } W$) keggins heteropolyacid catalysts, *Catal. Letters.* 132 (2009) 363–369.
- [65] K. Tanabe, S. Okazaki, Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials, *Appl. Catal. A, Gen.* 133 (1995) 191–218.
- [66] C. García-Sancho, J.M. Rubio-Caballero, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, Mesoporous Nb_2O_5 as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural, *Catal. Today.* 234 (2014) 119–124.
- [67] C. Tagusagawa, A. Takagaki, S. Hayashi, K. Domen, Efficient utilization of nanospace of layered transition metal oxide $HNbMoO_6$ as a strong, water-tolerant solid acid catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7230–7231.
- [68] M. Ziolk, Niobium-containing catalysts - The state of the art, *Catal. Today.* 78 (2003)

- 47–64.
- [69] J.M. Jehng, I.E. Wachs, The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts, *Catal. Today*. 8 (1990) 37–55.
- [70] D.K. Finnemore, T.F. Stromberg, C.A. Swenson, Superconducting Properties of High-Purity Niobium, *Phys. Rev.* 149 (1966) 231-243.
- [71] K. Tanabe, Catalytic application of niobium compounds, *Catal. Today*. 78 (2003) 65–77.
- [72] C.C. Koch, J.O. Scarbrough, D.M. Kroeger, Effects of interstitial oxygen on the superconductivity of niobium, *Phys. Rev. B.* 9 (1974) 888–897.
- [73] W. DeSorbo, Effect of dissolved gases on some superconducting properties of niobium, *Phys. Rev.* 132 (1963) 107–121.
- [74] I. Lindau, W.E. Spicer, Oxidation of Nb as studied by the uv-photoemission technique, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3720–3725.
- [75] M. Delheusy, X-ray investigation of Nb / O interfaces, Université Paris XI Orsay, 2008.
- [76] D.R. Park, J.H. Choi, S. Park, I.K. Song, Reduction potential, UV-visible absorption edge energy, and oxidation catalysis of niobium-containing $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ Keggin and $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ Wells-Dawson heteropolyacid catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 394 (2011) 201–208.
- [77] P. Jackson, K.J. Fisher, G.D. Willett, Some reactions and thermochemistry of NbO_3 : Oxidation and reduction, hydrogen bond strength, and catalytic activation of primary alcohols, *Int. J. Mass Spectrom.* 197 (2000) 95–103.
- [78] A.M. Duarte de Farias, W.A. Gonzalez, P.G. Pries de Oliveira, J.-E. Eon, J.-M. Herrmann, M. Aouine, S. Loridant, J.-C. Volta, Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation of n-butane to maleic anhydride, *J. Catal.* 208 (2002) 238–246.
- [79] J. Xin, J. Suo, X. Zhang, Z. Zhang, Novel efficient synthesis of glycol monoethers over a niobium-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve, *New J. Chem.* 24 (2000) 569–570.
- [80] M. Ziolk, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, A. Lewandowska, J. Kujawa, Nb-containing mesoporous molecular sieves - a possible application in the catalytic processes,

- Microporous Mesoporous Mater. 35–36 (2000) 195–207.
- [81] M. Kirihara, J. Yamamoto, T. Noguchi, A. Itou, S. Naito, Y. Hirai, Tantalum(V) or niobium(V) catalyzed oxidation of sulfides with 30% hydrogen peroxide, *Tetrahedron*. 65 (2009) 10477–10484.
- [82] M. Ziolk, I. Nowak, I. Sobczak, A. Lewandowska, P. Decyk and J. Kujawa, Physico-chemical and catalytic properties of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing transition metals (Cu, Ni, and Nb), *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129 (2000) 813–822.
- [83] M. Ziolk, A. Lewandowska, M. Renn, I. Nowak, P. Decyk, J. Kujawa, 27-P-09 - Niobium leaching from the catalysts applied in the sulfoxidation of thioethers with hydrogen peroxide, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 366.
- [84] M. Ziolk, I. Sobczak, A. Lewandowska, I. Nowak, P. Decyk, M. Renn, B. Jankowska, Oxidative properties of niobium-containing mesoporous silica catalysts, *Catal. Today*. 70 (2001) 169–181.
- [85] Y. Ren, Y. Hu, Y. Shan, Z. Kong, M. Gu, B. Yue, H. He, A mixed-addenda Nb/W polyoxometalate containing dimeric Dawson subunit: Synthesis, structure, and characterization, *Inorg. Chem. Commun.* 40 (2014) 108–111.
- [86] O.V. Zalomaeva, N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov, O.A. Kholdeeva, Thioether oxidation with H₂O₂ catalyzed by Nb-substituted polyoxotungstates: mechanistic insights, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019 (2019) 410–416.
- [87] F. Kern, S. Ruf, G. Emig, Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid, *Appl. Catal. A Gen.* 150 (1997) 143–151.
- [88] V.M. Mastikhin, S.M. Kulikov, A. V Nosov, M.N. Timofeeva, I. V Kozhevnikov, ¹H and ³¹P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and H₃PW₁₂O₄₀ supported on SiO₂, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 65–70.
- [89] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouët, Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates. II. Thermal behavior of unsupported and silica-supported 12-molybdosilicic acid catalysts from IR and catalytic reactivity studies, *J. Catal.* 126 (1990) 591–599.
- [90] J.B. Moffat, S. Kasztelan, The Oxidation of methane on heteropolyoxometalates II.

- Nature and stability of the supported species, *J. Catal.* 109 (1988) 206–211.
- [91] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, The formation of molybdosilicic acid on Mo/SiO₂ catalysts and its relevance to methane oxidation, *J. Catal.* 112 (1988) 320–324.
- [92] P.G. Vázquez, M.N. Blanco, C. V. Cáceres, Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid, *Catal. Letters.* 60 (1999) 205–215.
- [93] M.S. Climent, J.M. Marinas, J.V. Sinisterra, Oxidising supported reagents-II-influence of the chemical and textural properties of the K₂Cr₂O₇ supported reagents on the oxidation of menthol, *Tetrahedron.* 44 (1988) 2963–2968.
- [94] Z. Zhang, Y.H. Liu, X. Zhang, X.C. Wang, KMnO₄-mediated oxidative C–N bond cleavage of tertiary amines: Synthesis of amides and sulfonamides, *Tetrahedron.* 75 (2019) 2763–2770.
- [95] C.W. Jones, Applications of hydrogen peroxide and derivatives, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000).
- [96] P.I. Villabrille, Heteropolícompuestos como catalizadores para reacciones sustentables de oxidación de fenoles en fase líquida, Universidad Nacional de La Plata, 2006.
- [97] X. Hua, N. Liu, S. Zhou, L. Zhang, H. Yin, G. Wang, Z. Fan, Y. Ma, Design, synthesis, and biological activity of novel aromatic amide derivatives containing sulfide and sulfone substructures, *Engineering.* 6 (2020) 553–559.
- [98] A. Miyazaki, T. Nakamura, S. Marumo, Stereoselectivity in metabolic sulfoxidation of propaphos and biological activity of chiral propaphos sulfoxide, *Pestic. Biochem. Physiol.* 33 (1989) 11–15.
- [99] Md. A. Alam, K. Shimada, A. Jahan, Md. Wahab Khan, Md. M.H. Bhuiyan, M.S. Alam, M.M. Matin, Synthesis, reactions and medicinal importance of cyclic sulfone derivatives: A review, *Nat. Prod. Chem. Res.* 6 (2018) 4–11.
- [100] G.N. Andreev, E.E. Shul'ts, A.A. Volkov, M.M. Shakirov, I.Y. Bagryanskaya, Y.V. Gatilov, G.A. Tolstikov, Diels – Alder reactions with cyclic sulfones: VII Synthesis of 1-benzothiophene 1,1-dioxide derivatives, *Russ J. Org. Chem.* 40 (2004) 854–865.
- [101] G.H. Posner, D.G. Wettlaufer, Asymmetric Diels-Alder cycloadditions using chiral alkyl vinyl ethers and a dienyl sulfone, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 667–670.

- [102] S. Su, X. Zhou, G. Liao, P. Qi, L. Jin, Synthesis and antibacterial evaluation of new sulfone derivatives containing 2-aryloxymethyl-1,3,4-oxadiazole/thiadiazole moiety, *Molecules*. 22 (2017).
- [103] A.S. Hassan, The antibacterial activity of dimethyl sulfoxide (DMSO) with and without of some ligand complexes of the transitional metal ions of ethyl coumarin against bacteria isolate from burn and wound infection, *J. Nat. Sci. Res.* . 4 (2014).
- [104] F.Z. Xu, Y.Y. Wang, Y.Y. Zhu, J.H. Shao, G. Yu, W. Xue, J. Wu, H.B. Wu, J. Shi, Synthesis and biological activity of novel sulfone derivatives containing a [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridine moiety, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 192 (2017) 850–855.
- [105] H.C. Ansel, W.P. Norred, I.L. Roth, Antimicrobial activity of dimethyl sulfoxide against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Bacillus megaterium*, *J. Pharm. Sci.* 58 (1969) 836–839.
- [106] M.K. Unnikrishnan, M.N.A. Rao, Antiinflammatory activity of methionine, methionine sulfoxide and methionine sulfone, *Agents Actions*. 31 (1990) 110–112.
- [107] E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W.M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, Cis- and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes ($\text{RuX}_2(\text{DMSO})_4$; X = Cl, Br): synthesis, structure, and antitumor activity, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4099–4106.
- [108] D.P.C. Sánchez, *Moléculas bioactivas contra leishmania (viannia) panamensis. Actividad y optimización molecular*, Universidad de Antioquia, Colombia, 2006.
- [109] A.A. Dar, N. Enjamuri, M. Shadab, N. Ali, A.T. Khan, Synthesis of unsymmetrical sulfides and their oxidation to sulfones to discover potent antileishmanial agents, *ACS Comb. Sci.* 17 (2015) 671–681.
- [110] N.W. Liu, S. Liang, G. Manolikakes, Recent advances in the synthesis of sulfones, *Synth.* 48 (2016) 1939–1973.
- [111] J. Legros, J.R. Dehli, C. Bolm, Applications of catalytic asymmetric sulfide oxidations to the syntheses of biologically active sulfoxides, *Adv. Synth. Catal.* 347 (2005) 19–31.
- [112] P. Tundo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, F. Aricò, Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids, *Catal. Commun.* 11 (2010) 1181–1184.

- [113] G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, P. Tundo, New heteropolyacids as catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide, *Synlett.* (2005) 75–78.
- [114] V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, Mo-based Keggin heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenyl sulfide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 373 (2013) 142–150.
- [115] V. Trombettoni, A. Franco, A.G. Sathicq, C. Len, G.P. Romanelli, L. Vaccaro, R. Luque, Efficient liquid-assisted grinding selective aqueous oxidation of sulfides using supported heteropolyacid catalysts, *ChemCatChem.* 11 (2019) 2537–2545.
- [116] M. Rahimizadeh, G. Rajabzadeh, S.M. Khatami, H. Eshghi, A. Shiri, TiO₂ nanoparticles and Preyssler-type heteropoly acid modified nano-sized TiO₂: A facile and efficient catalyst for the selective oxidation of sulfides to sulfones and sulfoxides, *J. Mol. Catal. A Chem.* 323 (2010) 59–64.
- [117] E. Rafiee, N. Nobakht, Keggin type heteropoly acid, encapsulated in metal-organic framework: A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and deep desulfurization of model fuels, *J. Mol. Catal. A Chem.* 398 (2015) 17–25.
- [118] F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, M.R. Toscano, M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the case of dioxiranes, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 8041–8044.
- [119] R. Curci, F. Di Furia, G. Modena, Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 2. Molybdenum catalysed oxidation of organosulphur compounds by t-butyl hydroperoxide, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1977) 576–580.
- [120] M. Bonchio, V. Conte, M.A. De Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the oxidation of thianthrene 5-oxide and related compounds by MoO₅HMPT, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 4475–4480.
- [121] J.R. Lindsay Smith, B.C. Gilbert, A.M. i Payeras, J. Murray, T.R. Lowdon, J. Oakes, R.P. i Prats, P.H. Walton, Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide, *J.*

- Mol. Catal. A Chem. 251 (2006) 114–122.
- [122] A. Chellamani, S. Harikengaram, Mechanism of oxidation of aryl methyl sulfoxides with sodium hypochlorite catalyzed by (salen)MnIII complexes, J. Mol. Catal. A Chem. 247 (2006) 260–267.
- [123] S. Choi, J.D. Yang, M. Ji, H. Choi, M. Kee, K.H. Ahn, S.H. Byeon, W. Baik, S. Koo, Selective oxidation of allylic sulfides by hydrogen peroxide with the trirutile-type solid oxide catalyst LiNbMoO₆, J. Org. Chem. 66 (2001) 8192–8198.
- [124] A.L. Maciucă, C.E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea, V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂, Catal. Today. 138 (2008) 33–37.
- [125] E. Papaconstantinou, D. Dimotikali, A. Politou, Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18-molybdodiphosphate, Inorganica Chim. Acta. 43 (1980) 155–158.

II. EXPERIMENTAL

1. Síntesis de los materiales

1.1. Reactivos empleados

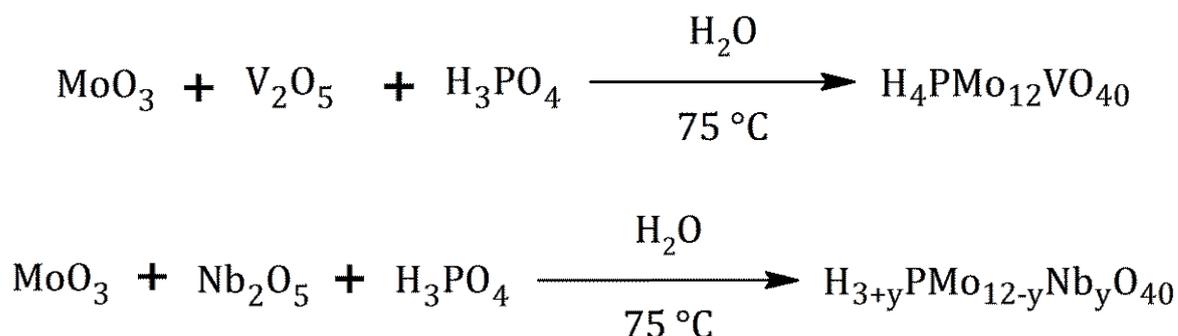
- Ácido ortofosfórico: Anedra (85% p/V)
- Trióxido de molibdeno: May & Baker (grado analítico)
- Pentóxido de vanadio: preparado previamente a partir de NH_4VO_3 (Anedra 99%), secado a 115 °C y calcinado a 500 °C durante 5 h
- Pentóxido de niobio: Aldrich (grado analítico)
- Ácido fosfomolibdico: Fluka (grado microscopía)
- Tetraetilortosilicato: Aldrich (grado reactivo, 98%)
- Etanol absoluto: Carlo Erba
- Ácido acético glacial: Merck
- Tri-secbutoxido de aluminio: Aldrich (grado analítico)
- Ácido clorhídrico concentrado: Anedra (36% p/p)
- Agua destilada, preparada en nuestro laboratorio

1.2. Equipamiento empleado

- Balanza Radwag, modelo AS220 C2 con calibración interna
- Agitador magnético con calefacción AREC.X acoplado a un termorregulador VTF (VELP científica)
- Cámara de atmósfera de nitrógeno
- Micropipeta LabmatePro de volumen variable 100-1000 μL

1.3. Síntesis de los catalizadores máxicos

Los heteropoliácidos máxicos fueron preparados mediante el método de síntesis hidrotérmica [1], a partir de una mezcla de trióxido de molibdeno (MoO_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5) o pentóxido de niobio (Nb_2O_5) y ácido ortofosfórico (H_3PO_4), usando agua destilada como solvente (**Esquema II-1**).



Esquema II-1. Síntesis hidrotérmica de PMoV y PMoNb

1.3.1. Ácido fosfomolibdico dopado con vanadio

PMoV. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,4000 g) de MoO₃, 5 mmol (0,9100 g) de V₂O₅, 150 ml de agua destilada y 5 mmol (0,58 ml) de H₃PO₄ (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C durante 3 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución anaranjada. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color naranja.

1.3.2. Ácido fosfomolibdico dopado con niobio

PMoNb. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,4000 g) de MoO₃, 5 mmol (1,3300 g) de Nb₂O₅, 150 ml de agua destilada y 5 mmol (0,58 ml) de H₃PO₄ (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C durante 6 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución verde oscuro. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde oscuro.

PMoNb-ii. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,4000 g) de MoO₃, 5 mmol (1,3300 g) de Nb₂O₅, 150 ml de agua destilada y 5 mmol (0,58 ml) de H₃PO₄ (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C y a diferencia de la síntesis de PMoNb, el tiempo de reacción fue de 3 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución verde oscuro. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde oscuro.

PMoNb-iii. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,4000 g) de MoO₃, 10 mmol (2,6600 g) de Nb₂O₅, 150 ml de agua destilada y 5 mmol (0,58 ml) de H₃PO₄ (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C durante 6 h. Luego se

enfrió a temperatura ambiente y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución verde oscuro. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde oscuro.

PMoNb-iv. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,4000 g) de MoO_3 , 42,8 mmol (11,3800 g) de Nb_2O_5 , 150 ml de agua destilada y 5 mmol (0,58 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C durante 6 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución verde oscuro intenso. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde oscuro.

PMoNb-v. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,4000 g) de MoO_3 , 42,8 mmol (11,3800 g) de Nb_2O_5 , 150 ml de agua destilada y 10 mmol (1,16 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C durante 6 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución verde oscuro. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde oscuro.

1.4. Síntesis de los soportes

La síntesis de los soportes (sílice, alúmina y materiales mixtos de sílice y alúmina) y de los catalizadores incluidos en éstos, se realizó mediante el método Sol-Gel [2] (**Figura II-1**).

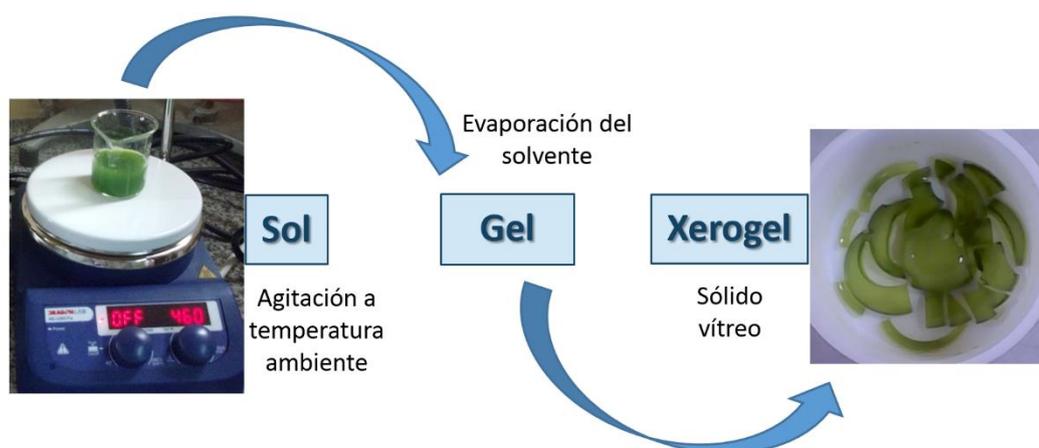


Figura II-1. Síntesis mediante el método Sol-Gel

Con respecto a la nomenclatura de estos materiales, se colocó al inicio una sigla para indicar el HPA que se incluyó (si corresponde), luego “Si” para indicar la sílice como soporte, “Al” para indicar la alúmina como soporte y “SiAl” para los materiales mixtos con un número que indica la proporción de TEOS con respecto a TSBAI.

En los materiales que se prepararon con diferentes porcentajes de fase activa (distinta a 15% p/p), este porcentaje se indica con un número (7,5 o 30) al final del nombre.

1.4.1. Síntesis de sílice

SiO₂. En una cámara de atmósfera controlada con nitrógeno y a temperatura ambiente, se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (4,65 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante, se agregaron 0,059 mmol (1,07 ml) de ácido acético y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco obteniéndose un sólido vítreo transparente, el cual fue molido en mortero obteniéndose un sólido blanco [3].

1.4.2. Síntesis de alúmina

Al₂O₃. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 16 mmol (4,0000 g) de TSBAI y 174 mmol (10,14 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se mantuvo con agitación magnética a temperatura ambiente hasta homogeneidad. Luego se agregaron lentamente 1624 mmol (29,24 ml) de agua destilada calentada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se adicionaron 1,6 mmol (0,14 ml) de HCl(c) y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h. Posteriormente se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h, obteniéndose un sólido blanco amorfo el cual fue molido utilizando mortero [4].

Al₂O₃-2. Siguiendo la metodología utilizada para la síntesis de sílice, en una cámara de atmósfera controlada con nitrógeno y a temperatura ambiente se colocaron 16 mmol (4,0000 g) de TSBAI y 80 mmol (4,65 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,059 mmol (1,07 ml) de ácido acético y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Se obtuvo un sólido blanco amorfo el cual fue molido utilizando mortero.

1.4.3. Síntesis de soportes mixtos de sílice y alúmina

SiAl-1. Proporción TEOS:TSBAI 1:1. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 8 mmol (1,80 ml) de TEOS, 8 mmol (2,0000 g) de TSBAI y 127 mmol (7,40 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 842 mmol (15,15 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,83 mmol (0,0725 ml) de HCl(c) y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco el cual fue molido utilizando mortero.

SiAl-4. Proporción TEOS:TSBAI 4:1. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 13 mmol (2,90 ml) de TEOS, 3,25 mmol (0,8000 g) de TSBAI y 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,37 mmol (0,032 ml) de HCl(c) y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco el cual fue molido utilizando mortero.

SiAl-4-II. Se disolvieron 13 mmol (2,90 ml) de TEOS en 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Luego, se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo con agitación magnética a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Posteriormente, se agregaron 0,2200 g de Al₂O₃ preparada previamente y 0,37 mmol (0,032 ml) de HCl(c) y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Finalmente, la mezcla se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco el cual fue molido utilizando mortero.

SiAl-4-III. Se disolvieron 3,25 mmol (0,8000 g) de TSBAI en 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Luego, se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo con agitación

magnética a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Posteriormente, se agregaron 1,3100 g de SiO₂ preparada previamente y 0,37 mmol (0,032 ml) de HCl(c) y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Finalmente, la mezcla se dejó se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco el cual fue molido utilizando mortero.

1.5. Síntesis de heteropoliácidos incluidos en sílice

PMo-Si. En una cámara en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (3,20 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo disueltos en 24,8 mmol (1,44 ml) de etanol absoluto y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Se obtuvo un sólido vítreo de color amarillo verdoso, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoV-Si. En una cámara en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (3,20 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,38 mmol (0,7500 g) de PMoV disueltos en 24,8 mmol (1,44 ml) de etanol absoluto y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Se obtuvo un sólido vítreo de color naranja, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoNb-Si. En una cámara en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (3,20 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,36 mmol (0,7500 g) de PMoNb disueltos en 24,8 mmol (1,44 ml) de etanol absoluto y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Se obtuvo un sólido vítreo de color verde, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoNb-Si-7,5. En una cámara en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (3,20 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,18 mmol (0,3750 g) de PMoNb disueltos en 24,8 mmol (1,44 ml) de etanol absoluto y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Se obtuvo un sólido vítreo de color verde claro, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoNb-Si-30. En una cámara en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (3,20 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,73 mmol (1,5000 g) de PMoNb disueltos en 24,8 mmol (1,44 ml) de etanol absoluto y, por último, se adicionaron 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Se obtuvo un sólido vítreo de color verde oscuro, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar

el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

1.6. Síntesis de heteropoliácidos incluidos en alúmina

PMo-Al. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 16 mmol (4,0000 g) de TSBAI y 174 mmol (10,14 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se mantuvo con agitación magnética a temperatura ambiente hasta homogeneidad. Luego se agregaron lentamente 1624 mmol (29,24 ml) de agua destilada calentada a 98 °C, y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h. Posteriormente se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoV-Al. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 16 mmol (4,0000 g) de TSBAI y 174 mmol (10,14 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se mantuvo con agitación magnética a temperatura ambiente hasta homogeneidad. Luego se agregaron lentamente 1624 mmol (29,24 ml) de agua destilada calentada a 98 °C, y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,38 mmol (0,7500 g) de PMoV y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h. Posteriormente se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoNb-Al. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 16 mmol (4,0000 g) de TSBAI y 174 mmol (10,14 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se mantuvo con agitación magnética a temperatura ambiente hasta homogeneidad. Luego se agregaron lentamente 1624 mmol (29,24 ml) de agua destilada calentada a 98 °C, y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,36 mmol (0,7500 g) de

PMoNb y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h. Posteriormente se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

1.7. Síntesis de heteropoliácidos incluidos en los soportes mixtos sílice-alúmina

PMo-SiAl-1. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 8 mmol (1,80 ml) de TEOS, 8 mmol (2,0000 g) de TSBAI y 127 mmol (7,40 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 842 mmol (15,15 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo, y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMo-SiAl-4. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 13 mmol (2,90 ml) de TEOS, 3,25 mmol (0,8000 g) de TSBAI y 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo, y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido

satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMo-SiAl-4-II. Se disolvieron 13 mmol (2,90 ml) de TEOS en 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto, en atmosfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Luego, se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo con agitación magnética a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Posteriormente, se agregaron 0,2200 g de Al₂O₃ preparada previamente y 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Finalmente, la mezcla se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido verde claro, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMo-SiAl-4-III. Se disolvieron 3,25 mmol (0,8000 g) de TSBAI en 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto, en atmosfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Luego, se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo con agitación magnética a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Posteriormente, se agregaron 1,3100 g de SiO₂ preparada previamente y 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, agregando agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Finalmente, la mezcla se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido blanco, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoV-SiAl-4. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 13 mmol (2,90 ml) de TEOS, 3,25 mmol (0,8000 g) de TSBAI y 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,38 mmol (0,7500 g) de PMoV y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h,

reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido amarillo claro, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoNb-SiAl-1. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 8 mmol (1,80 ml) de TEOS, 8 mmol (2,0000 g) de TSBAI y 127 mmol (7,40 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 842 mmol (15,15 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,36 mmol (0,7500 g) de PMoNb y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido levemente azulado, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

PMoNb-SiAl-4. En una cámara bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 13 mmol (2,90 ml) de TEOS, 3,25 mmol (0,8000 g) de TSBAI y 99 mmol (5,75 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que la mezcla fue homogénea. Luego se agregaron lentamente 372 mmol (6,70 ml) de agua destilada a 98 °C y se mantuvo a una temperatura de 85-90 °C durante 30 min. Finalmente, se agregaron 0,36 mmol (0,7500 g) de PMoNb y se mantuvo con agitación a 85-90 °C durante 3 h, reponiendo agua destilada y etanol periódicamente debido a la cantidad consumida por la gelificación o evaporación. Posteriormente, se dejó gelificar y envejecer a 110 °C durante 12 h. Se obtuvo un sólido celeste, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido satisfactoriamente en el soporte. Finalmente, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

2. Caracterización de los materiales sintetizados

Los materiales sintetizados se caracterizaron utilizando una variedad de técnicas fisicoquímicas. Para la determinación de la fórmula molecular se realizó el análisis elemental y el análisis termogravimétrico; la caracterización estructural y morfológica se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopías ultravioleta e infrarroja y resonancia magnética nuclear. También, se analizaron las propiedades texturales y fue determinada la acidez mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

El fundamento de las técnicas de caracterización empleadas se encuentra en los apéndices I a XI de este manuscrito.

Fotografías digitales (apéndice I), utilizando un celular Motorola modelo Moto g(6) play, con una cámara de 13 Megapíxeles.

Espectroscopía UV-vis (apéndice II). Los espectros UV-visible de las soluciones se tomaron en celdas de cuarzo a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 35 UV-vis de doble haz, en la región 200-1100 nm, con lámpara de tungsteno y deuterio para las longitudes de onda de la región visible y UV, respectivamente. Se tomaron soluciones etanólicas (1 M) de las muestras que fueron solubles a esta concentración. El borde de absorción para cada compuesto fue definido extrapolando a cero la región descendiente de la curva en el espectro, usando el método reportado por Barteau y col [5].

Análisis elemental: ICP-MS (apéndice III) utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Nexlon 300X. Las curvas de calibración de cada elemento se realizaron usando soluciones preparadas con reactivos Perkin Elmer de composición certificada. Las muestras de los HPAs máxicos fueron preparadas disolviendo los sólidos en agua desionizada y las muestras de los HPAs incluidos en sílice se disolvieron en HF y luego se evaporaron los silicatos; luego la totalidad de las muestras se llevaron a volumen dando soluciones 1% de HNO₃.

Análisis elemental: ICP-OES (apéndice III) se realizó con un equipo marca Shimadzu, modelo ICPE-9800, que trabaja asociado con un muestreador automático ASX-520 y un Thermo-chiller HRS018-A-20.

Análisis termogravimétrico (apéndice IV) en un equipo Shimadzu modelo 50, TMA-50, en celdas de aluminio con flujo de aire y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min entre 20 y 600 °C.

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (apéndice V). Los espectros ^{31}P NMR de los HPAs másicos se midieron disueltas en D_2O en un equipo Bruker AVANCE 300 MHz a una frecuencia de resonancia de 121 MHz.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (apéndice VI). Los espectros se obtuvieron empleando un equipo Bruker Vertex 70v, utilizando para las medidas pastillas de aproximadamente 1% p/p de la muestra en KBr y midiendo en el rango entre 400 y 4000 cm^{-1} siendo la resolución 2 cm^{-1} .

Difracción de rayos X (apéndice VII). Los diagramas de rayos X se realizaron en un equipo PANalytical modelo X'Pert Pro 3373/00 con lámpara de Cu ($k\alpha=1,5403 \text{ \AA}$), midiendo entre 5 y 60°, paso de 0,1° y velocidad 2°/min. Las muestras se prepararon compactando polvo de las mismas sobre vidrio poroso.

Titulación potenciométrica (apéndice VIII), se realizó suspendiendo una cantidad conocida de sólido en acetonitrilo, agitando la suspensión durante 3 h y luego titulando la misma con una solución 0,05 N de *n*-butilamina en acetonitrilo a un caudal de 0,05 cm^3/min , en un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble junta.

Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo (apéndice IX) en un equipo Philips 505, utilizando un voltaje de 25 eV, con magnificaciones entre x100 y x1000, soportando las muestras sobre grafito y metalizándolas con oro o con carbón.

Microscopía electrónica de transmisión (apéndice X). Los equipos utilizados en este estudio fueron:

- un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo 100 CX, operado a 100 kV,
- un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo 1200 EX II,
- un microscopio electrónico de transmisión Fei Talos, modelo F200X.

Las muestras se prepararon suspendiendo el material en agua y sometándolo 15 min a baño ultrasónico para favorecer la dispersión. Posteriormente, se colocaron gotas de esta suspensión sobre una grilla provista con un film de Formvar® y se dejó secar 30 min. Todo el procedimiento se realizó a temperatura ambiente.

Propiedades texturales (apéndice XI). El área superficial específica (S_{BET}), el volumen poral y el diámetro principal de poro de los sólidos sintetizados fue determinado por

adsorción/desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo Micromeritics ASAP 2020, desgasificando previamente la muestra a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 700 min en vacío (30 mm de Hg).

3. Oxidación selectiva de sulfuros

3.1. Reactivos empleados

3.1.1. Reactivos generales

- Etanol: Soria (96% p/V)
- Diclorometano: Anedra RA (ACS)
- Peróxido de hidrógeno: Anal Quim (250 V), a partir de la cual se prepararon soluciones 35% p/V, valoradas por yodometría con solución de tiosulfato de sodio (Apéndice XII)
- Sulfato de sodio anhidro: Anedra (99% p/p)
- Tetrahidrofurano: Aldrich grado analítico, purificado en nuestro laboratorio

3.1.2. Catalizadores homogéneos

- Ácido fosfomolibdico: Fluka (grado microscopía)
- PMoV, preparado en el presente trabajo
- Ácido fosfomolibdico dopado con niobio, preparados en el presente trabajo
 - PMoNb
 - PMoNb-ii
 - PMoNb-iii
 - PMoNb-iv
 - PMoNb-v

3.1.3. Catalizadores heterogéneos

- Soportes sin fase activa, preparados en el presente trabajo.
 - Sílice
 - SiO₂
 - Alúmina
 - Al₂O₃
 - Soportes mixtos
 - SiAl-1
 - SiAl-4

- Catalizadores conteniendo HPA en sílice como soporte, preparados en el presente trabajo.
 - PMo-Si
 - PMoV-Si
 - PMoNb-Si
 - PMoNb-Si-7,5
 - PMoNb-Si-30
- Catalizadores conteniendo HPA en alúmina como soporte, preparados en el presente trabajo.
 - PMo-Al
 - PMoV-Al
 - PMoNb-Al
- Catalizadores conteniendo HPA en un material mixto de sílice y alúmina como soporte, preparados en el presente trabajo.
 - PMo-SiAl-1
 - PMo-SiAl-4
 - PMoV-SiAl-4
 - PMoNb-SiAl-1
 - PMoNb-SiAl-4

3.1.4. Sulfuros

- Difenil sulfuro: Sigma – Aldrich (98% p/p)
- Dibencil sulfuro: Sigma – Aldrich (95% p/p)
- Etil fenil sulfuro: Sigma – Aldrich (97% p/p)
- Metil *p*-tolil sulfuro: Sigma – Aldrich (99% p/p)
- Fenil 2-nitrofenil sulfuro: Sigma – Aldrich (97% p/p)
- Tioxanten-9-ona: Sigma – Aldrich (97% p/p)

3.2. Equipamiento empleado

- Balanza Radwag, modelo AS220 C2 con calibración interna
- Agitador magnético con calefacción AREC.X acoplado a un termorregulador VTF (VELP científica)

- Micropipeta LabmatePro de volumen variable 100-1000 μL
- Micropipeta Autoclavable "DLab" MicroPette Plus de volumen variable 20-200 μL
- Cromatofolios de silicagel Merk 60 F254, con indicador de fluorescencia
- Lámpara UV de 254 nm
- Evaporador rotatorio - Mod 802 conectado a una bomba de vacío de diafragma KNF
- Cromatógrafo de gases Shimadzu 2014, con una columna capilar Supelco de 0,32 mm de diámetro, una longitud de 30 m, 1,0 μm de espesor de película y relleno de SPB-1, con un detector de tipo FID (Apéndice XIII)
- Equipo Bruker Avance 500, con un imán superconductor de 11,75 tesla con sistema de shim BOSS 3 y una frecuencia de resonancia ^1H de 500 MHz y ^{13}C de 126 MHz

3.3. Procedimientos generales

Los ensayos catalíticos se realizaron en tubos de reacción con agitación magnética. Los calentamientos se realizaron en baño termostático utilizando un baño de glicerina sobre una platina calefactora con controlador de temperatura. El avance de las reacciones se comprobó mediante CCD y la visualización de los cromatogramas se realizó con lámpara UV o mediante un revelado destructivo con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$. El criterio adoptado para considerar finalizada una reacción involucró la desaparición del sulfuro o la observación de constancia en el aspecto del cromatograma de alícuotas sucesivas.

La conversión del sulfuro y la selectividad hacia el sulfóxido y la sulfona correspondiente se evaluaron mediante cromatografía gaseosa (CG) cuando fue posible. Para ello se tomaron alícuotas de 0,10 ml a tiempos determinados, que se pusieron en contacto con 1,00 ml de una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de sodio anhidro. Luego de filtrar el desecante, la solución resultante se inyectó en el cromatógrafo. La cantidad relativa de reactivo y productos fue evaluada según la relación de áreas facilitadas por el integrador.

Los productos obtenidos fueron identificados según los tiempos de retención en el CG, utilizando patrones del sulfuro, sulfóxido y sulfona correspondientes. Algunos productos se analizaron mediante ^1H NMR y ^{13}C NMR disueltos en CDCl_3 a 20 °C. Los resultados obtenidos se corroboraron con los reportados en la literatura.

3.4. Evaluación de la actividad catalítica

3.4.1. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea

Experiencia 1: blanco 1, sin catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V [6]. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 2: PMo como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de PMo (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 3: PMoV como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de PMoV (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 4: PMoNb como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de PMoNb (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 5: PMoNb-ii como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de PMoNb-ii (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 6: PMoNb-iii como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de PMoNb-iii (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno

35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 7: P_{Mo}Nb-iv como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de P_{Mo}Nb-iv (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 8: P_{Mo}Nb-v como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 12,0 mg de P_{Mo}Nb-v (0,6% mmol) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

3.4.2. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en sílice

Experiencia 9: blanco 2, con SiO₂ como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de SiO₂ como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 10: P_{Mo}-Si como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{Mo}-Si (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 11: P_{Mo}V-Si como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{Mo}V-Si (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 12: P_{MoNb-Si} como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoNb-Si} (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Una vez finalizada la reacción, el catalizador se separó mediante centrifugación, se lavó con etanol (tres lavados de 3 ml), se secó en vacío y se reutilizó en otros tres ciclos de reacción.

Experiencia 13: P_{MoNb-Si-7,5} como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoNb-Si-7,5} (1% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Reacciones con P_{MoNb-Si-30} como catalizador

Experiencia 14: 0,2660 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoNb-Si-30} (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 15: 0,1330 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,1330 g de P_{MoNb-Si-30} (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 16: 0,0665 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,0665 g de P_{MoNb-Si-30} (1% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 17: 0,5320 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMoNb-Si-30 (8% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 18: 0,2660 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMoNb-Si-30 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Una vez finalizada la reacción, el catalizador se separó mediante centrifugación, se lavó con etanol (tres lavados de 3 ml), se secó en vacío y se reutilizó en otros dos ciclos de reacción.

Experiencia 19: 0,5320 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMoNb-Si-30 (8% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 20: 0,5320 g de catalizador y 4,5 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMoNb-Si-30 (8% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,45 ml (4,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 21: 0,2660 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno a 40 °C

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMoNb-Si-30 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente utilizando un baño a 40 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 22: 0,2660 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno a 60 °C

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMoNb-Si-30 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de

hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente utilizando un baño a 60 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 23: 0,2660 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno a reflujo

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMoNb-Si-30 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente y se calentó a reflujo, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

3.4.3. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en alúmina

Experiencia 24: blanco 3, con Al₂O₃ como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de Al₂O₃ como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Reacciones con PMo-Al como catalizador

Experiencia 25: con 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-Al (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora.

Una vez finalizada la reacción el catalizador se separó mediante centrifugación, se lavó con etanol (tres lavados de 3 ml) y se usó en otro ciclo de reacción. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 26: con 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno agregado en 4 porciones

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-Al (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V añadida en porciones de 0,0375 ml a 0, 1, 2 y 3 h de reacción. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 27: agregando 3 mmol de peróxido de hidrógeno en 4 porciones

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{Mo}-Al (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V añadida en porciones de 0,075 ml a 0, 1, 2 y 3 h de reacción. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 28: P_{MoV}-Al como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoV}-Al (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 29: P_{MoNb}-Al como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoNb}-Al (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

3.4.4. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en la matriz mixta sílice-alúmina**Experiencia 30: blanco 4, con SiAl-1 como catalizador**

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de SiAl-1 como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 31: blanco 5, con SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de SiAl-4 como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V.

Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 32: PMo-SiAl-1 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-1 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 33: PMoNb-SiAl-1 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMoNb-SiAl-1 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Reacciones con PMo-SiAl-4 como catalizador

Experiencia 34: 0,2660 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 35: 0,5320 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMo-SiAl-4 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 36: 0,1330 g de catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,1330 g de PMo-SiAl-4 (1% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 37: 0,2660 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{Mo}-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 38: 0,5320 g de catalizador y 3 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de P_{Mo}-SiAl-4 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,30 ml (3 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 39: 0,5320 g de catalizador y 0,75 mmol de peróxido de hidrógeno

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de P_{Mo}-SiAl-4 (4% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,075 ml (0,75 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 40: P_{MoV}-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoV}-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 41: P_{MoNb}-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de P_{MoNb}-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora.

Una vez finalizada la reacción el catalizador se separó mediante centrifugación y se lavó con etanol (tres lavados de 3 ml), pudiendo de esta manera reutilizarse en otro ciclo de reacción. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

3.4.5. Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura en fase heterogénea

Experiencia 42: Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfona con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,167 ml (1 mmol) de DFS, 8,00 ml de etanol y 0,75 ml (7,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente en un baño a 50 °C, tomándose una muestra cada 30 min. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 43: Oxidación selectiva de etil fenil sulfuro a etil fenil sulfóxido con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,136 ml (1 mmol) de etil fenil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 44: Oxidación selectiva de etil fenil sulfuro a etil fenil sulfona con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,136 ml (1 mmol) de etil fenil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,75 ml (7,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente en un baño a 50 °C, tomándose una muestra cada 30 min. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 45: Oxidación selectiva de metil p-tolil sulfuro a metil p-tolil sulfóxido con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,136 ml (1 mmol) de metil p-tolil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 46: Oxidación selectiva de metil p-tolil sulfuro a metil p-tolil sulfona con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,136 ml (1 mmol) de metil p-tolil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,75 ml (7,5 mmol)

de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente en un baño a 50 °C, tomándose una muestra cada 30 min. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 47: Oxidación selectiva de fenil 2-nitrofenil sulfuro a fenil 2-nitrofenil sulfóxido con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,2312 g (1 mmol) de fenil 2-nitrofenil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,75 ml (7,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente en un baño a 50 °C, tomándose una muestra cada hora. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 48: Oxidación selectiva de tioxanten-9-ona a tioxanten-9-ona- (S,S)-dióxido con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,2120 g (1 mmol) de tioxanten-9-ona, 8,00 ml de THF y 0,75 ml (7,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente en un baño a 50 °C, tomándose una muestra a diferentes tiempos de reacción. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 49: Oxidación selectiva de dibencil sulfuro a dibencil sulfóxido con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,5320 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,2144 g (1 mmol) de dibencil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,15 ml (1,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente a 25 °C y se tomaron muestras periódicamente para analizar mediante CCD. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

Experiencia 50: Oxidación selectiva de dibencil sulfuro a dibencil sulfona con PMo-SiAl-4 como catalizador

En un tubo de reacción se colocaron 0,2660 g de PMo-SiAl-4 (2% mmol HPA) como catalizador, 0,2144 g (1 mmol) de dibencil sulfuro, 8,00 ml de etanol y 0,75 ml (7,5 mmol) de peróxido de hidrógeno 35% p/V. Se agitó magnéticamente en un baño a 50 °C, y se tomaron muestras periódicamente para analizar mediante CCD. Los resultados se muestran en la Sección Resultados.

4. Bibliografía

- [1] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 101–111.
- [2] V. Palermo, Á. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodríguez, P. Vázquez, G. Romanelli, New vanadium Keggin heteropolyacids encapsulated in a silica framework: recyclable catalysts for the synthesis of highly substituted hexahydropyrimidines under suitable conditions, *Catal. Letters.* 145 (2015) 1022–1032.
- [3] V. Palermo, Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [4] D.N. Zambrano, M.O. Gosatti, L.M. Dufou, D.A. Serrano, M.M. Guraya, S. Perez-Catán, Nanostructure of gamma-alumina prepared by a modified Sol-Gel technique, *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Mater. Metall. Eng.* 10 (2016) 655–660.
- [5] K.P. Barteau, J.E. Lyons, I.K. Song, M.A. Barteau, UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: Application to liquid phase oxidations, *Top. Catal.* 41 (2006) 55–62.
- [6] V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, Mo-based Keggin heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenyl sulfide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 373 (2013) 142–150.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Catalizadores másicos

1.1. Caracterización de los heteropoliácidos másicos

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas que fueron utilizadas para realizar la caracterización de los HPAs sintetizados.

1.1.1. Propiedades periódicas de los elementos dopantes

En la **Tabla III-1** se presentan las propiedades periódicas más relevantes de los elementos utilizados como dopantes del ácido fosfomolibdico.

Tabla III-1. Propiedades periódicas de los elementos dopantes

Metal	Masa atómica	Radio atómico (Å)	Radio iónico Pauling (Å)	Radio covalente (Å)	Electronegatividad
Mo	95,94	1,39	0,62	1,45	1,8
V	50,94	1,34	0,74	1,25	1,6
Nb	92,91	1,46	0,70	1,37	1,6

Considerando que los radios iónicos de V (0,74 Å) y Nb (0,70 Å) son similares al de Mo (0,62 Å), su incorporación como dopante no supondría mayores modificaciones desde el punto de vista estérico.

Con respecto a los valores de electronegatividad, puede observarse en la **Tabla III-1** que tanto el V como el Nb tienen valores muy similares al valor del Mo. Esto refuerza las propiedades electrónicas del HPA, en la estructura Keggin primaria o secundaria, según el acomodamiento de los átomos. Los heteropolianiones con estructura Keggin formados con metales de transición tales como Mo, V y Nb, son capaces de aceptar un gran número de electrones manteniendo estable su estructura. Esta propiedad se debe a que poseen configuración d^0 , es decir, en su estado de oxidación más alto el orbital d se encuentra vacío, y por consiguiente disponible para aceptar electrones. El ingreso de uno o dos electrones a la estructura del heteropolianión genera un compuesto reducido de color azulado (heteropolyblue) y el ingreso de electrones adicionales generará un compuesto de color marrón (heteropolybrown) [1–4].

En la **Figura III-1** se presentan los registros fotográficos del PMo (izquierda), con su coloración amarilla cuando el Mo está en su estado de oxidación Mo^{6+} ; el PMoV (centro) donde predomina el color ladrillo del PMo sustituido por un V^{5+} y el PMoNb (derecha) de color verde que se atribuye a que el niobio ayuda a que se produzca la reacción redox del Mo^{6+} en el PMo que pasa a su forma reducida Mo^{5+} , de coloración azul (**Esquema III-1**).



Figura III-1. Fotografías digitales de los HPAs utilizados, con su diferente coloración según el metal componente: PMo (izquierda), PMoV (centro) y PMoNb-ii (derecha)



Esquema III-1. Reducción del Mo^{6+} a Mo^{5+}

Por otro lado, hay varias especies de Nb reportadas cuya coloración varía entre verde y azul, con Nb en estados de oxidación +3 (de configuración d^2), +4 (d^1) y +5 (d^0) [5-7]. Además, debe mencionarse la posibilidad de otros estados de oxidación del Nb, en particular el ión divalente Nb^{2+} , debido a que NbO es una especie estable en el sistema Nb-O [8].

A continuación (**Figura III-2**) se muestra el registro fotográfico de los óxidos empleados en la síntesis de los HPAs. Puede observarse que el trióxido de molibdeno (izquierda) es de color blanco con una ligera tonalidad verde debido a que coexiste el Mo en sus estados de oxidación +5 y +6 (**Esquema III-1**), pero cuando pasa a formar parte del heteropoliácido con estructura primaria tipo Keggin, el entorno de electrones lo mantiene estable como Mo^{6+} y el

ácido fosfomolibdico es de coloración amarilla. Por otro lado, puede verse que la coloración naranja del vanadio es responsable del color ladrillo en V_2O_5 (centro) y en $PMoV$.

Finalmente, en la foto de la derecha puede verse que el pentóxido de niobio es de color blanco, por lo que, como se dijo, la coloración verde del $PMoNb$ resultante probablemente se deba a una mezcla de las especies verdes y azules de Mo y Nb.



Figura III-2. Fotografías digitales de MoO_3 (izquierda), V_2O_5 (centro) y Nb_2O_5 (derecha)

En la **Figura III-3** se observan todos los HPAs sintetizados con pentóxido de niobio, los cuales mantienen una coloración fuertemente verde. Estos catalizadores se prepararon mediante el método de síntesis hidrotérmica, tomando de base la técnica de Villabrille y col. [9]. De esta manera, se sintetizaron empleando cantidades estequiométricas de cada óxido, los sólidos $PMoNb$ y $PMoNb$ -ii, pero en el caso de $PMoNb$ se dejó reaccionar el doble de tiempo (6 h en lugar de 3 h) para compensar la baja solubilidad del Nb_2O_5 con respecto al MoO_3 y al V_2O_5 [10]. Las síntesis de $PMoNb$ -iii, $PMoNb$ -iv y $PMoNb$ -v también se realizaron con un tiempo de reacción de 6 h, pero se variaron las cantidades de los reactivos con respecto a la síntesis de $PMoNb$, de la siguiente manera:

- En la preparación de $PMoNb$ -iii se empleó el doble de cantidad de Nb_2O_5 .
- En la preparación de $PMoNb$ -iv se usó 8,56 veces de Nb_2O_5 , considerando las cantidades empleadas en las síntesis realizadas por otros investigadores, de HPAs de W dopados con Nb [11].
- En la preparación de $PMoNb$ -v se emplearon 8,56 veces de Nb_2O_5 y el doble de H_3PO_4 .

Puede apreciarse en la **Figura III-3** que el color verde del catalizador se intensifica en $PMoNb$ -iii con respecto a $PMoNb$ y $PMoNb$ -ii, es decir se intensifica al duplicar la cantidad de

Nb que se emplea en la síntesis. Sin embargo, no se aprecia un cambio visible en la coloración de PMoNb-iv y PMoNb-v con respecto a PMoNb-iii.

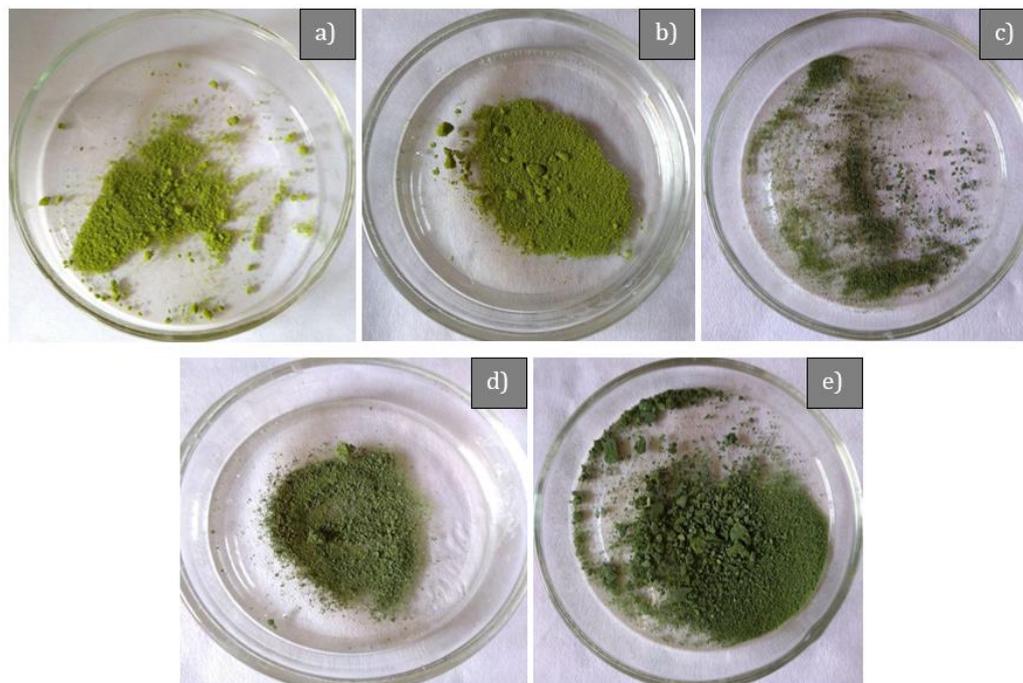


Figura III-3. Fotografías digitales de los HPAs sintetizados conteniendo Nb: a) PMoNb, b) PMoNb-ii, c) PMoNb-iii, d) PMoNb-iv y e) PMoNb-v

1.1.2. Espectroscopía UV-visible

En las **Figura III-4** y **III-5** se muestran los espectros UV-visible obtenidos para las soluciones de los HPAs donde se observan dos bandas: la primera entre 200 y 250 nm con multiplicidad para todas las muestras, y la segunda entre 280 y 350 nm, con el máximo en 308 nm. Estas diferentes energías se asocian a las transferencias de carga ligando-metal (LMCT) de los distintos tipos de oxígeno al Mo^{6+} en el anión Keggin. Particularmente, la segunda banda con máximo en 308-310 nm, algunos autores la asocian al entorno octaédrico del Mo^{6+} [1,12,13].

Además, se sabe que la incorporación de un elemento dopante tal como V o Nb en la estructura del PMo genera un compuesto con un potencial de oxidación mayor debido al electrón extra del elemento dopante. Tal como se mencionó en la **Sección I - 4.4.2**, el V^{5+} tiene la capacidad de aceptar un electrón del sustrato para reducirse a V^{4+} y luego mediante la

acción de un agente oxidante adecuado puede volver a oxidarse, por lo cual se considera a estos HPAs oxidantes multielectrónicos reversibles [14].

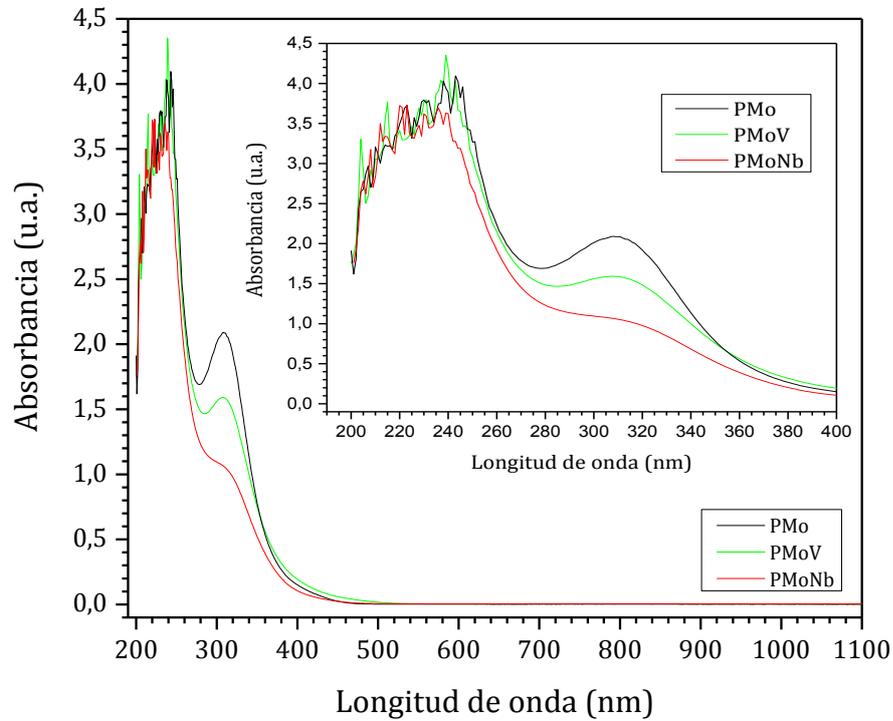


Figura III-4. Espectro UV-visible de soluciones de PMo, PMoV y PMoNb en etanol

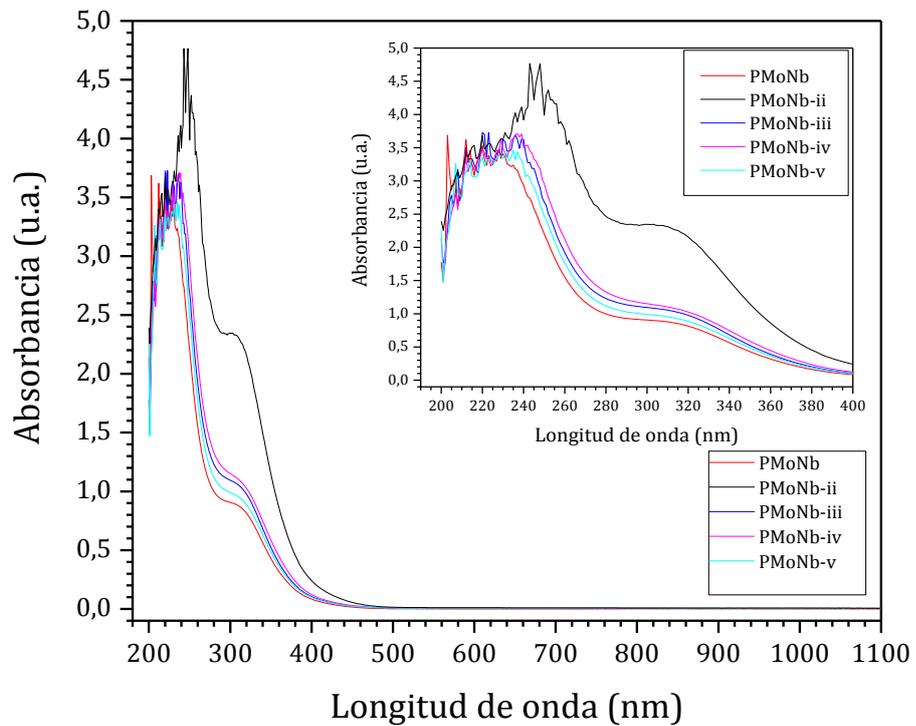


Figura III-5. Espectros UV-visible de soluciones de los HPAs dopados con Nb, en etanol

A partir de los espectros de absorción UV-visible obtenidos, se calculó la energía de borde de absorción de cada HPA, ya que la misma tiene una relación directa con sus propiedades redox [15]. Este parámetro mide la energía que necesita un electrón para pasar del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital desocupado de menor energía (LUMO), cuanto menor sea la diferencia de energía entre HOMO y LUMO, que se corresponde a una energía de borde de absorción a mayor longitud de onda, el HPA se reducirá con mayor facilidad; es decir, el potencial de oxidación del HPA será mayor cuanto menor sea la energía de borde de absorción [1,16–18].

Para realizar este cálculo, primero se hizo una extrapolación de la zona descendente de la banda de absorción para obtener el valor de la longitud de onda (λ) correspondiente al borde de absorción y luego se calculó la energía (E) de borde de absorción mediante la ecuación:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz [1,19]. Por ejemplo, para el caso de PMoNb que se muestra en la **Figura III-6**, el valor obtenido para λ fue de 385 nm, entonces de la ecuación anterior se obtiene:

$$E = \frac{6,626 \times 10^{-34} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{seg}} \times 3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{seg}}}{385 \times 10^{-9} \text{m}} = 5,16 \times 10^{-19} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{seg}^2} = 5,16 \times 10^{-19} \text{Joules} = 3,22 \text{ eV}$$

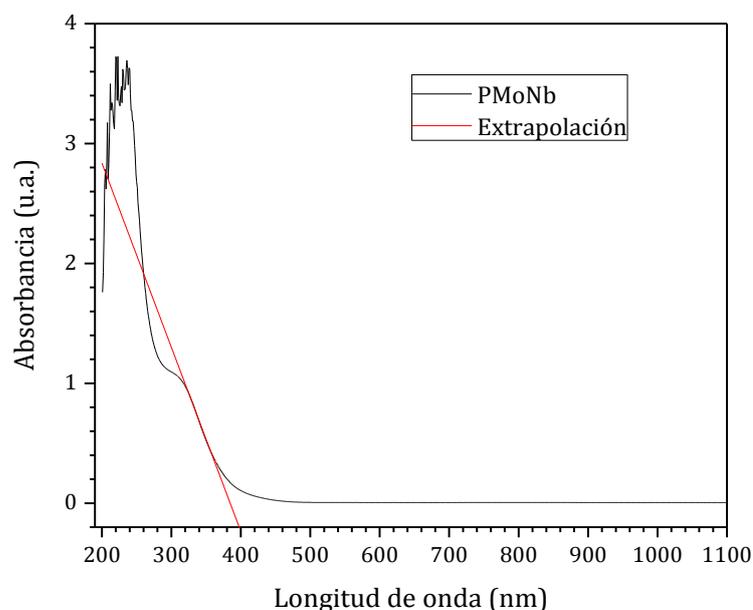


Figura III-6. Longitud de onda del borde de absorción para una solución etanólica de PMoNb

Los resultados obtenidos para todos los HPAs se muestran en la **Tabla III-2**. Puede observarse que tanto PMoV como los PMoNb presentan valores de energía de borde de absorción menores que el PMo, lo cual se debe a la estabilización del orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO) por los orbitales d del elemento dopante, sea éste V [20] o Nb, lo cual indicaría que los HPAs dopados tendrán mayor poder oxidante que el PMo.

Tabla III-2. Valores obtenidos de energía de borde de absorción para HPAs máxicos disueltos en etanol

HPA	Longitud de onda de borde de absorción (λ , nm)	Energía de borde de absorción (E_{abs} , eV)
PMo	369	3,36
PMoV	380	3,26
PMoNb	385	3,22
PMoNb-ii	384	3,23
PMoNb-iii	383	3,24
PMoNb-iv	390	3,18
PMoNb-v	385	3,22

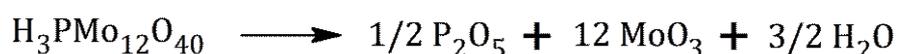
1.1.3. Análisis elemental cuantitativo

En nuestro grupo de trabajo se ha utilizado anteriormente la técnica de análisis elemental cuantitativo para realizar el análisis de la composición química de los HPAs sintetizados, tal como el PMoV [1,20]. Entonces, con el objetivo de determinar la cantidad de Nb que se ha incorporado en la estructura de los PMoNb preparados en este trabajo, se realizaron ensayos de ICP-OES en la Unidad PlaPiMu-LaSeiSiC-CIC-UNLP y de ICP-MS en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG-UNLP).

Los resultados obtenidos en el ensayo realizado en el CIG para PMoNb fueron de 718903,44 µg de Mo y 55,34 µg de Nb por lo tanto, cada 11 mol de Mo habría $8,75 \times 10^{-4}$ mol de Nb, en lugar de la relación 11 a 1 buscada. Por su parte, los análisis realizados en Plapimu rondan los límites de detección de la técnica para el análisis de la cantidad de Nb presente.

1.1.4. Análisis termogravimétrico

Se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico para estudiar las estructuras de los HPAs y su grado de hidratación. Al realizar el tratamiento térmico de los sólidos sintetizados, se observó una pérdida de masa inicial por debajo de los 200 °C que se asignó a la pérdida de las moléculas de agua de hidratación del HPA analizado y otra pérdida de masa entre 350-450 °C que se debe a la pérdida del agua de constitución del HPA, con la consiguiente descomposición del ácido anhídrico en sus óxidos correspondientes (**Esquema III-2**) [21-23].



Esquema III-2. Descomposición del PMo en sus óxidos correspondientes

Para el PMo está comprobado que en primer término se forma una especie con 6 moléculas de agua y luego una con 20,5 moléculas de agua. Esta última, a medida que sucede la deshidratación, pierde las moléculas de agua de manera gradual hasta que el HPA queda con 10-12 moléculas de agua de hidratación en su estructura. Si se continúa deshidratando quedará con 4-6 moléculas de agua, dependiendo si tiene o no un elemento dopante y la naturaleza del mismo [24].

A continuación, se muestran las curvas de TGA obtenidas para PMoV, PMoNb, PMoNb-ii y PMoNb-iii (Figura III-7 y III-8).

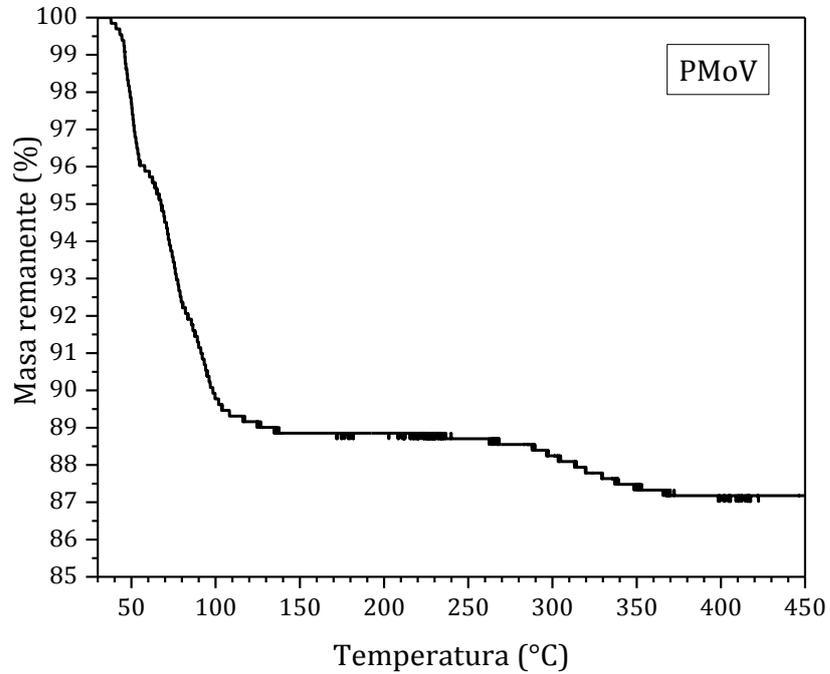


Figura III-7. Curva de TGA obtenida para PMoV

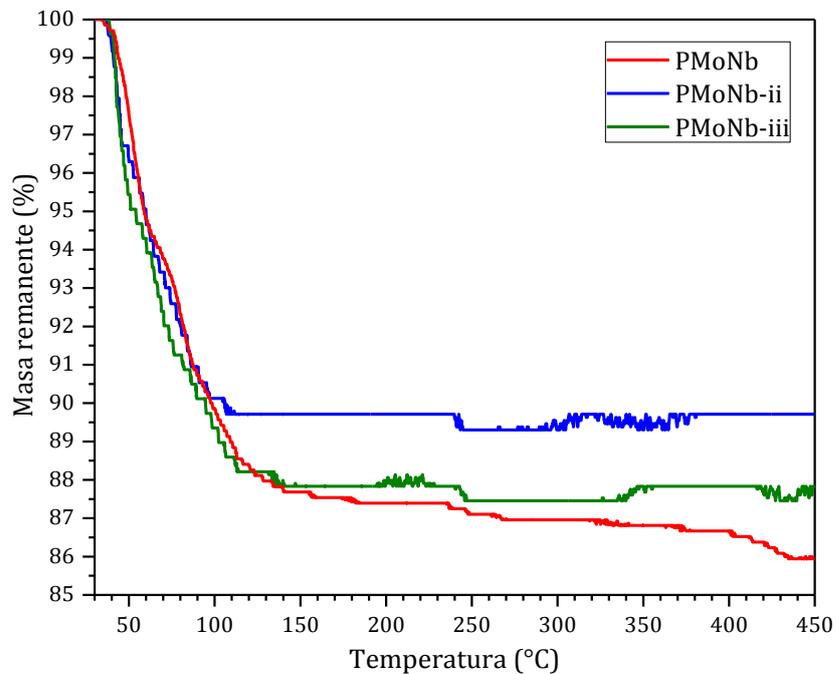


Figura III-8. Curvas de TGA obtenidas para los HPAs dopados con Nb

En la **Tabla III-3** se analiza la pérdida de masa en los rangos 25-200 °C (correspondiente a la pérdida de las moléculas de agua de hidratación de los HPAs) y 200-450 °C (correspondiente a la pérdida de las moléculas de agua de constitución de los HPAs). Se observa que el número de hidratación obtenido para las muestras medidas varía entre 10 y 13, lo cual es acorde con los valores reportados para el PMo [23].

Tabla III-3. Análisis del número de aguas de hidratación de los HPAs másicos, según resultados de TGA

Heteropoliácido	Pérdida de masa hasta 200 °C (%)	Número de agua de hidratación	Pérdida de masa hasta 450 °C (%)
PMoV	11,1	11	1,83
PMoNb	12,6	13	1,45
PMoNb-ii	10,3	10	0
PMoNb-iii	11,8	12	0,38

1.1.5. Resonancia magnética nuclear de ^{31}P

Según información bibliográfica, se sabe que una solución del PMo presenta una señal a -3,79 ppm en su espectro de ^{31}P NMR y que al incorporar a la estructura Keggin del HPA un elemento diferente al Mo esta señal sufre un desplazamiento. Además, la especie P_2Mo_{18} presenta una banda a -3,01 ppm y -1,49 ppm para la especie lacunar PMo_{11} [25,26]. En la **Tabla III-4** se muestran las señales observadas en los espectros ^{31}P NMR obtenidos para los HPAs másicos en solución.

Tabla III-4. Señales ^{31}P NMR de los HPAs másicos seleccionados en solución

HPA	^{31}P NMR (ppm)
PMoNb	-3,16 (singlete) -1,59 (singlete) -0,54 (singlete)
PMoNb-iv	-3,16 (singlete) -1,60 (singlete) -0,56 (singlete) -0,08 (singlete)

A continuación, en las **Figura III-9** y **Figura III-10**, se muestran los espectros ^{31}P NMR obtenidos para PMoNb y PMoNb-iv en solución (D_2O).

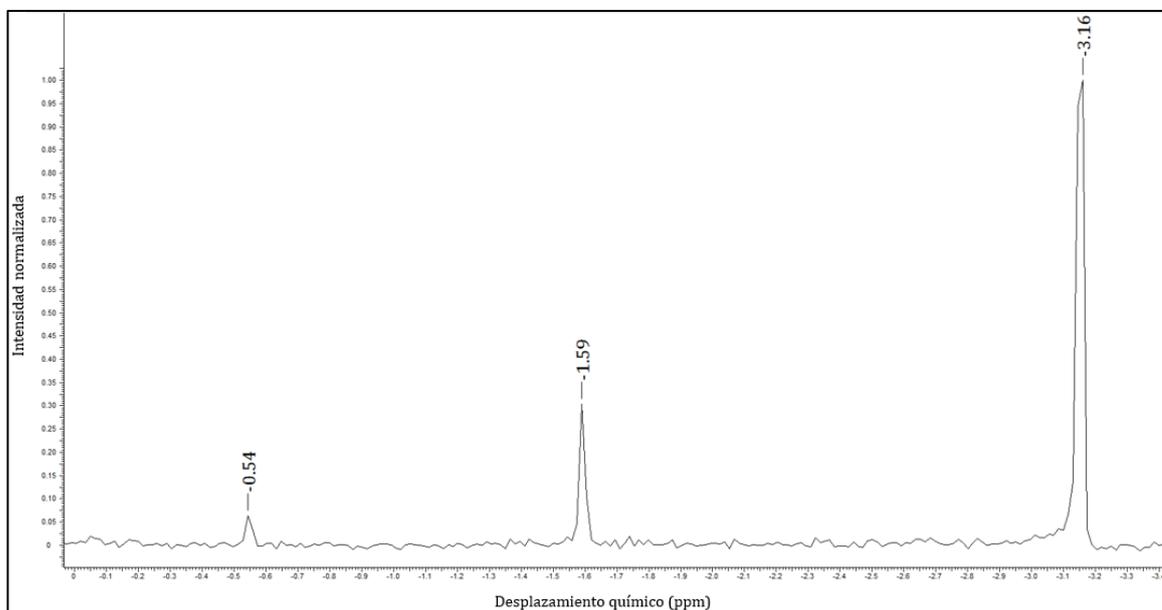


Figura III-9. Espectro ^{31}P NMR de PMoNb

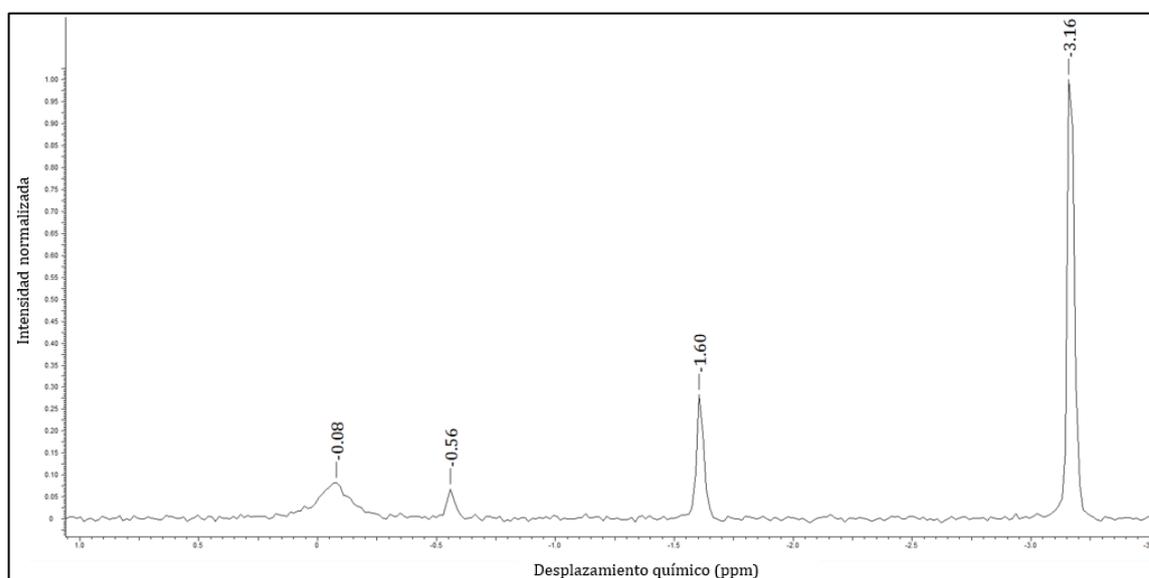


Figura III-10. Espectro ^{31}P NMR de PMoNb-iv

Los desplazamientos químicos observados tienen valores en el rango esperado, considerando el corrimiento de la señal con respecto al PMo a raíz de la incorporación en la

estructura Keggin de un elemento diferente al Mo [26]. La banda más intensa en cada uno de los espectros (-3,16 en PMoNb y PMoNb-iv) se corresponde con el valor reportado en la bibliografía [27], mientras que las bandas menos intensas pueden deberse a la presencia de impurezas o a la formación de especies de diferente fórmula molecular. La banda que se encuentra en -1,59 ppm para PMoNb y -1,60 ppm para PMoNb-iv se asigna a la especie PMo_{11} que se forma cuando ocurre la depolimerización parcial del HPA (**Esquema III-3**) [21,25,28], mientras que la señal que se encuentra alrededor de -0,5 ppm (-0,54 ppm para PMoNb y -0,56 ppm para PMoNb-iv) y la señal adicional a -0,08 ppm que posee PMoNb-iv pueden asignarse a átomos de fósforo no equivalentes debidos a las especies PMo_{12} y PMo_{11}Nb , o a la especie libre PO_4^{3-} que se forma cuando la depolimerización del HPA continua hasta las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y PO_4^{3-} [19,21].



Esquema III-3. Depolimerización parcial del PMo

1.1.6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Como se explicó previamente en la **Sección I - 4.1**, la estructura Keggin de los HPAs está compuesta por distintos tipos de oxígenos, los cuales podemos agrupar como:

- Oa internos del tetraedro central PO_4 , que lo conecta con los cuatro grupos Mo_3O_{13} ,
- Ob que conectan los grupos Mo_3O_{13} a través de los vértices,
- Oc que unen los octaedros MoO_6 a través de las aristas para formar las tríadas,
- Od terminales.

Las señales características de la estructura Keggin del PMo son 780 cm^{-1} (Mo-Oc-Mo), 871 cm^{-1} (Mo-Ob-Mo), 962 cm^{-1} (Mo=Od) y 1064 cm^{-1} (P-Oa). Además de estas cuatro señales características, se encuentran presentes otras dos bandas debidas a la presencia de agua en la estructura secundaria del PMo hidratado: $1610\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta \text{H}_2\text{O}$) y $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{O-H}$) [2,29,30].

La **Figura III-11** muestra los espectros FT-IR de PMo, PMoV y PMoNb donde puede observarse que los tres presentan las señales características de la estructura Keggin, aunque

con pequeños desplazamientos debido a la presencia del elemento dopante para PMoV y PMoNb [31].

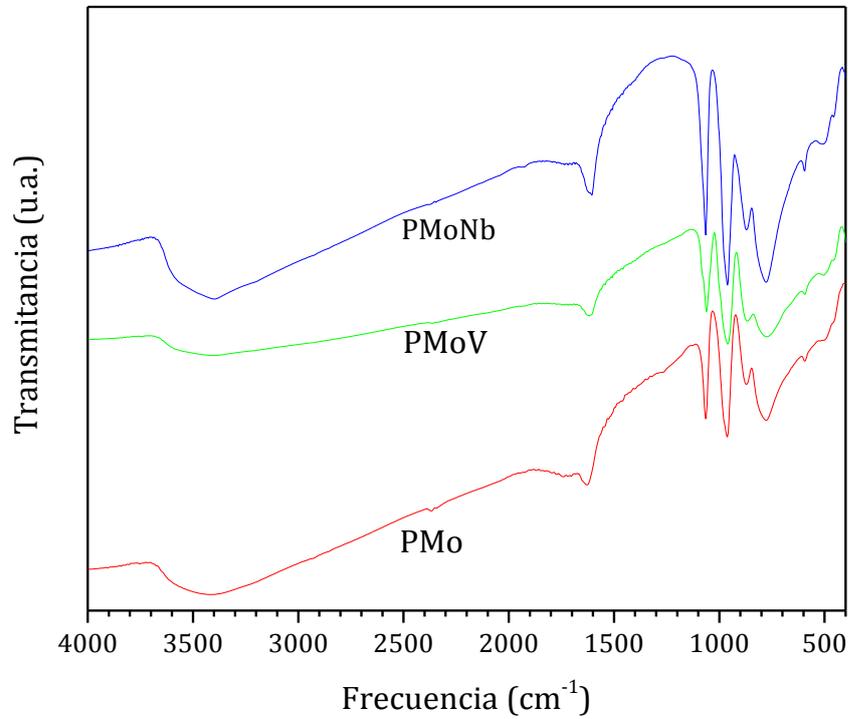


Figura III-11. Espectros FT-IR de PMo, PMoV y PMoNb

En la **Tabla III-5** se tabularon los valores observados de las seis señales características para los HPAs sintetizados.

Tabla III-5. Señales FT-IR de los HPAs sintetizados, características de la estructura Keggin (cm^{-1})

HPA	Mo-Oc-Mo	Mo-Ob-Mo	Mo=Od	P-Oa	$\delta \text{H}_2\text{O}$	$\nu \text{O-H}$
PMo	777	872	962	1065	1626	3425
PMoV	777	868	960	1061 1082 (h)	1618	3400
PMoNb	777	872	960	1065	1605	3397
PMoNb-ii	775	871 ^a	960	1065 1082 (h)	1624	3400
PMoNb-iii	780	870	963 942 (h)	1066	1620	3400
PMoNb-iv	778	874 ^a	962 941 (h)	1072	1619	3398
PMoNb-v	778	874 ^a	960 941 (h)	1076	1617	3396

a: la intensidad de esta señal es muy baja y en estos espectros se observa otra banda en 908 cm^{-1} .

h: hombro

El hombro a 1082 cm^{-1} para PMoV es debido a la perturbación que genera la incorporación del V, y de manera análoga esta señal en el espectro de PMoNb-ii se considera evidencia de la incorporación del Nb como elemento dopante en este material [9,32].

En la **Figura III-12** se graficaron juntos los espectros de todos los HPAs utilizados y se marcaron con líneas verticales las señales típicas de la estructura primaria Keggin de PMo. Se puede apreciar que en los espectros de los HPAs que contienen Nb se produce un aumento en el desplazamiento de la señal correspondiente a P-Oa (1065 cm^{-1} para el PMo) a medida que aumenta la concentración de Nb en la muestra. Además, se ve en estos compuestos que aparece una señal alrededor de 908 cm^{-1} , que puede asignarse a la interacción Nb-Oa (u Ob-Nb-Ob), marcando la presencia de algunos núcleos NbO_x [33,34]. Por su parte, la banda en 941 cm^{-1} puede asignarse al modo de estiramiento de la especie Nb=O [35]. Por último, la banda en 1003 cm^{-1} que se ve en PMoNb-ii, PMoNb-iii, PMoNb-iv y PMoNb-v puede deberse a la frecuencia de estiramiento P-Oa de una especie diferente, tal como P_2Mo_{18} [26].

Puede observarse en la **Figura III-12** que los espectros de PMoV y PMoNb son muy similares al de PMo, lo cual confirma la estructura Keggin de estos HPAs dopados. Con respecto a PMoNb-ii, PMoNb-iii, PMoNb-iv y PMoNb-v, éstos presentan otras señales que

pueden deberse a la formación de especies diferentes a las del HPA Keggin (por ejemplo la señal a 908 cm^{-1} podría deberse a la especie HNbMoO_6 [33]).

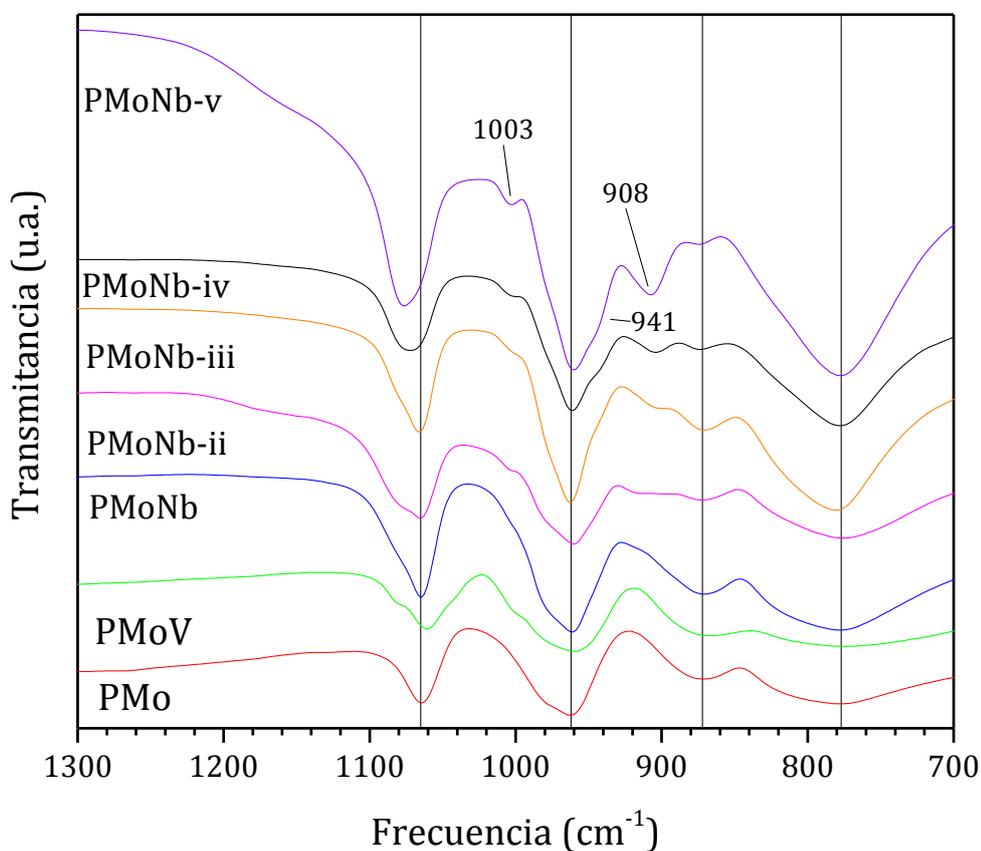


Figura III-12. Espectros FT-IR de los HPAs, sección que contiene las bandas características de la estructura Keggin

1.1.7. Difracción de rayos X

En la **Figura III-13** se muestran los difractogramas XRD de PMo, PMoNb y sus óxidos precursores, donde puede observarse que PMoNb presenta las señales características de los compuestos con estructura tipo Keggin en los intervalos $7-10$, $17-23$ y $26-30$ de 2θ [36,37], mientras que las señales propias de los óxidos precursores no se aprecian en este difractograma.

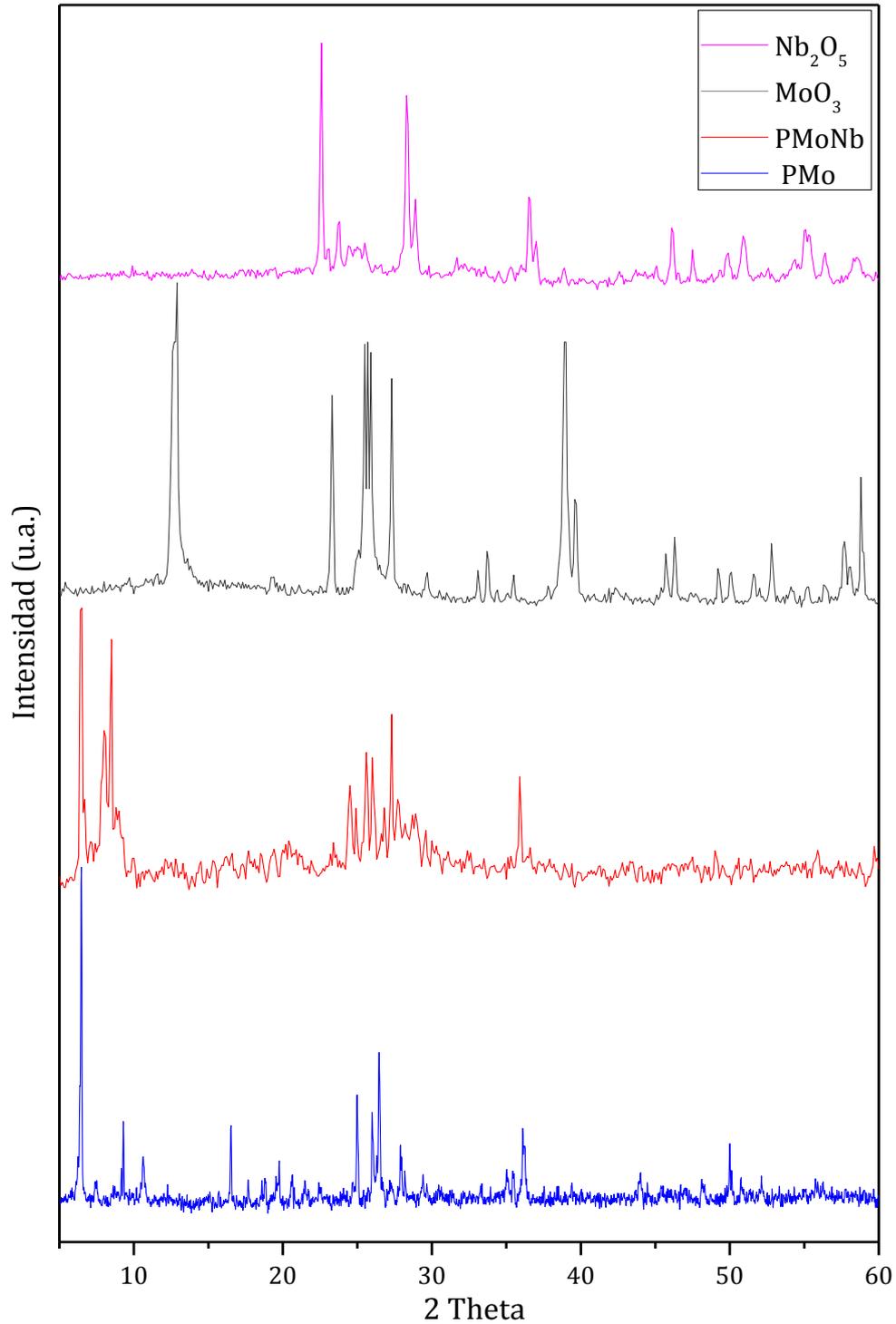


Figura III-13. Difractogramas XRD de PMo, PMoNb y sus óxidos precursores

En la **Figura III-14** se muestran los difractogramas XRD de PMo, PMoV y sus óxidos precursores. Puede verse en el difractograma de PMoV, que el mismo presenta las señales características de los compuestos con estructura primaria Keggin en los intervalos 7-10,

17-23 y 26-30 de 2θ [36,37], mientras que las señales propias de los óxidos precursores no se aprecian.

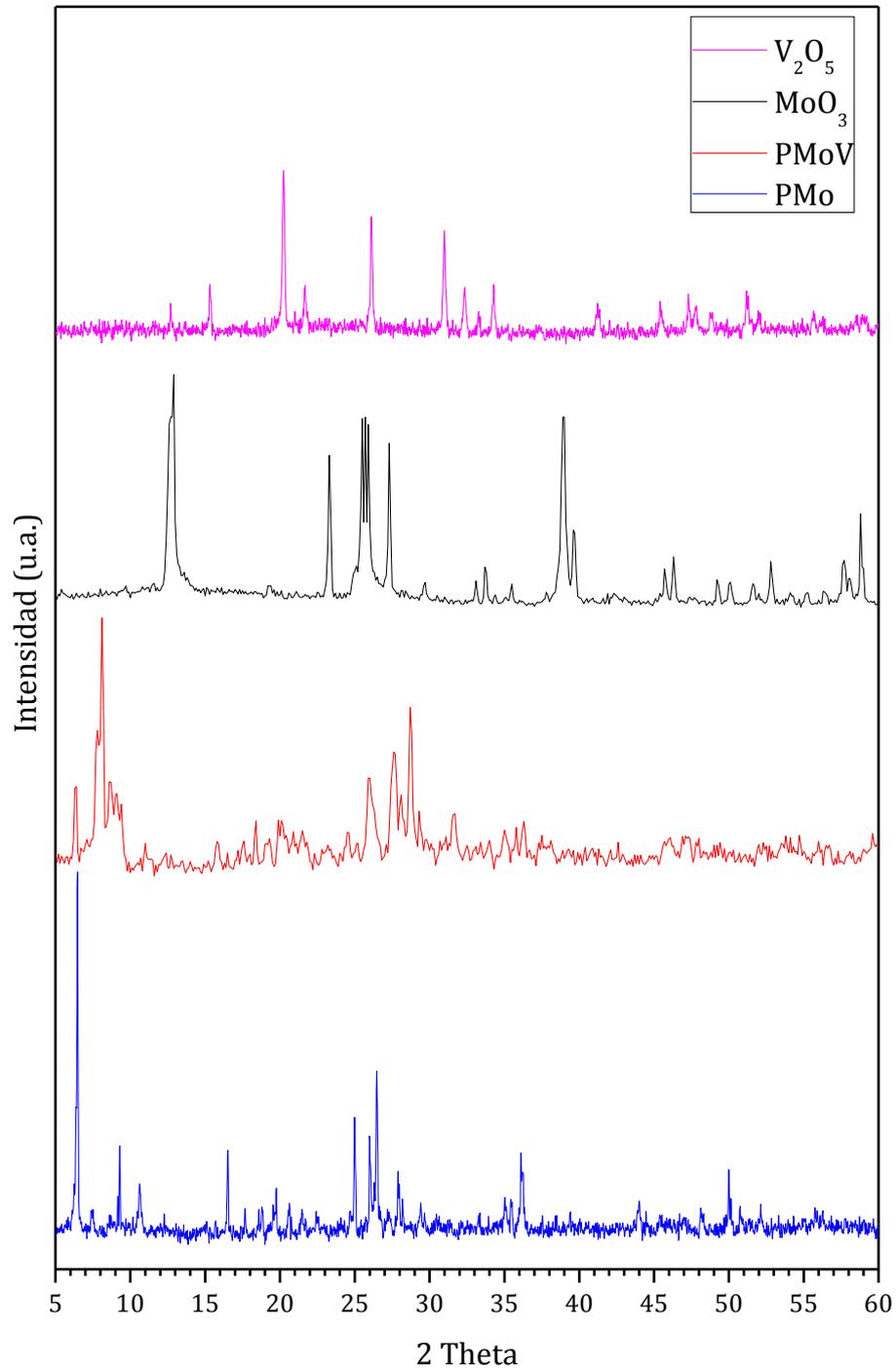


Figura III-14. Difractogramas XRD de PMo, PMoV y sus óxidos precursores

En la **Figura III-15** se graficaron juntos los difractogramas de todos los HPAs dopados con Nb y también los difractogramas del PMo y del pentóxido de niobio. Puede observarse en esta figura que de los cinco HPAs dopados con Nb, el difractograma de PMoNb (dibujado en color rojo) es el que más se asemeja al del PMo.

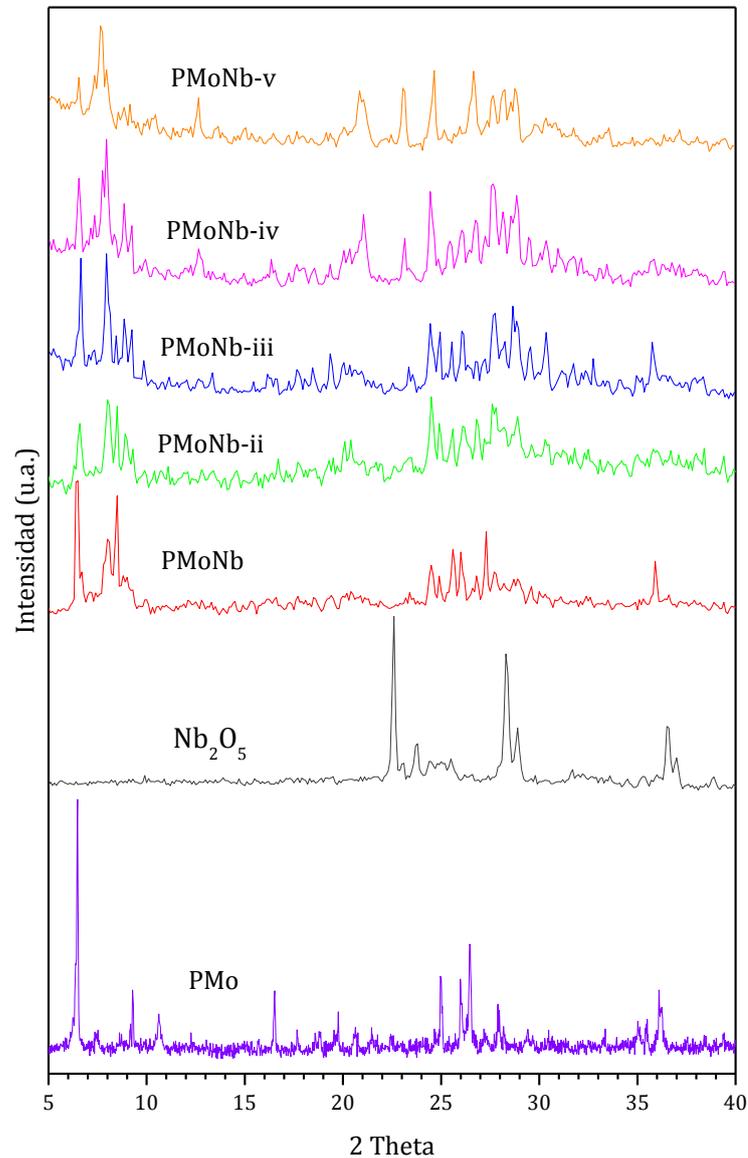


Figura III-15. Difractogramas XRD de todos los HPAs dopados con Nb, PMo y el pentóxido de niobio

1.1.8. Titulación potenciométrica

Los HPAs sólidos son ácidos de Brönsted muy fuertes, de acidez más elevada que ácidos sólidos de uso habitual tales como zeolitas o $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. Son muy solubles en solventes polares como etanol, agua y acetonitrilo, y sus propiedades ácidas en solución ya han sido muy estudiadas en términos de constantes de disociación y mediante la función de acidez de Hammett [38]. Se conoce entonces que los HPAs en solución acuosa son ácidos fuertes (tanto Brönsted como Lewis), lo cual se puede explicar sobre la base de la teoría electrostática considerando el gran tamaño de los heteropolianiones y el elevado número de oxígenos externos disponibles para la deslocalización de la carga del anión (**Figura I-9** y **Figura I-10**) [22].

La fuerza ácida y el número de sitios ácidos de los HPAs dependen de su estructura, composición, del grado de hidratación (ya que las moléculas de agua de hidratación producen un aumento en la movilidad de los protones) y del tratamiento térmico previo [22,39]. La acidez Brönsted hace muy útil a estos compuestos para ser empleados en reacciones de transferencia de hidrógeno y la acidez de Lewis es la responsable del gran uso de los HPAs como catalizadores en reacciones de oxidación. Además, en algunas investigaciones se encontró que los oxígenos puente poseen prácticamente la misma carga que los oxígenos terminales, o levemente más negativa y es gracias a esta elevada carga negativa que se generan los sitios ácidos de Brönsted, que los oxígenos puente son más inestables y por lo tanto son los que se ven involucrados en los procesos oxidativos catalizados por ácidos [40]. A esto se suma el hecho de que una elevada acidez Brönsted favorece enormemente la interacción del HPA tanto con el sustrato como con el agente oxidante [41,42].

La medida de la acidez del HPA mediante la técnica de titulación potenciométrica nos permite realizar una evaluación de su fuerza ácida y del número total de sitios ácidos superficiales que posee. La medida se realiza preparando una dispersión del HPA sólido en un solvente no acuoso (comúnmente se emplea acetonitrilo) y se titula con una base fuerte tal como *n*-butilamina mientras se registra la diferencia de potencial empleando electrodos que se encuentran sumergidos en la dispersión [43].

De esta manera, se obtiene un valor de potencial inicial del electrodo (E_i) el cual indica la fuerza ácida máxima de los sitios superficiales y luego el valor donde se alcanza el *plateau* indica (en meq/g de sólido) el número de sitios ácidos totales. Con respecto a la fuerza ácida de los sitios superficiales, la misma se asigna en alguno de los siguiente rangos [43,44]:

- sitio muy débil: $E < -100$ mV,
- sitio débil: $-100 < E < 0$ mV,
- sitio fuerte: $0 < E < 100$ mV,
- sitio muy fuerte: $E > 100$ mV.

En la **Figura III-16** se graficaron las curvas de titulación obtenidas para los óxidos que se emplearon en la síntesis hidrotérmica de los HPAs, donde puede observarse que los mismos no presentan sitios ácidos.

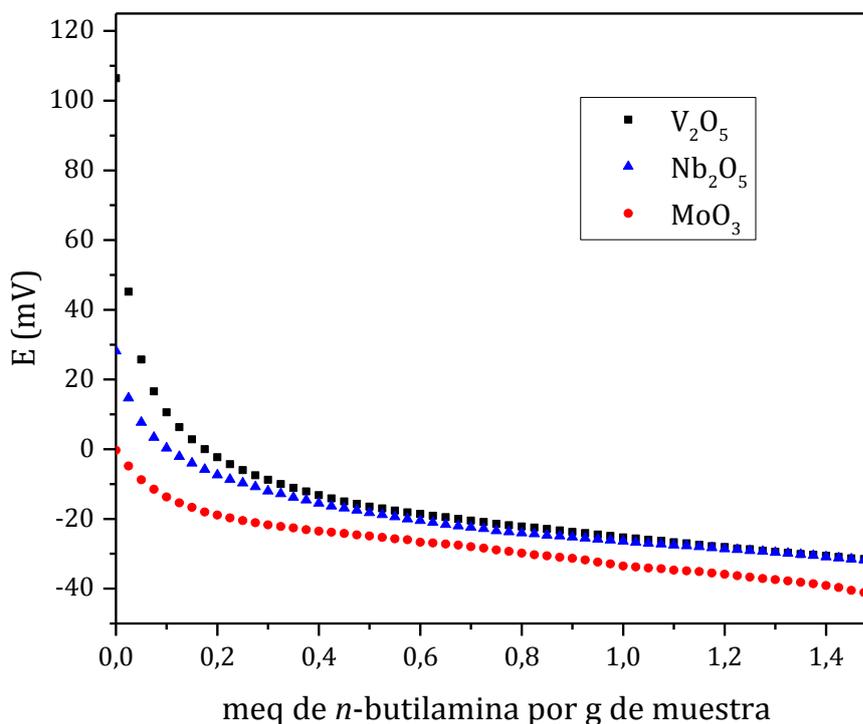


Figura III-16. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los óxidos utilizados en las síntesis de los HPAs

La **Figura III-17** muestra las curvas de titulación obtenidas para PMo, PMoV y PMoNb. Puede observarse que los tres HPAs poseen una acidez similar, siendo PMoV el catalizador que tiene la mayor fuerza ácida con un valor de $E_i = 831$ mV, luego sigue el PMo con $E_i = 822$ mV y finalmente el PMoNb con $E_i = 768$ mV. Además, los *plateaus* en las curvas de PMo y PMoV indican la presencia de dos tipos de sitios ácidos donde el número total de sitios ácidos en el primer grupo es mayor que en el segundo, lo cual es indicativo de la influencia que las moléculas de agua de hidratación tienen en la acidez ya que generan un aumento en la movilidad de los protones.

Por otro lado, con respecto a la incorporación del Nb en la estructura del HPA, podemos suponer que la misma se realizó reemplazando algunos átomos de Mo en la estructura Keggin (si bien, como se comprobó mediante el análisis elemental, no se logró incorporar la cantidad de Nb deseada) y no como contracción por fuera de la estructura primaria, debido a que si éste fuera el caso, el Nb catiónico hubiera reemplazado una cierta cantidad de H^+ y esto hubiera generado una disminución considerable en la acidez del PMoNb.

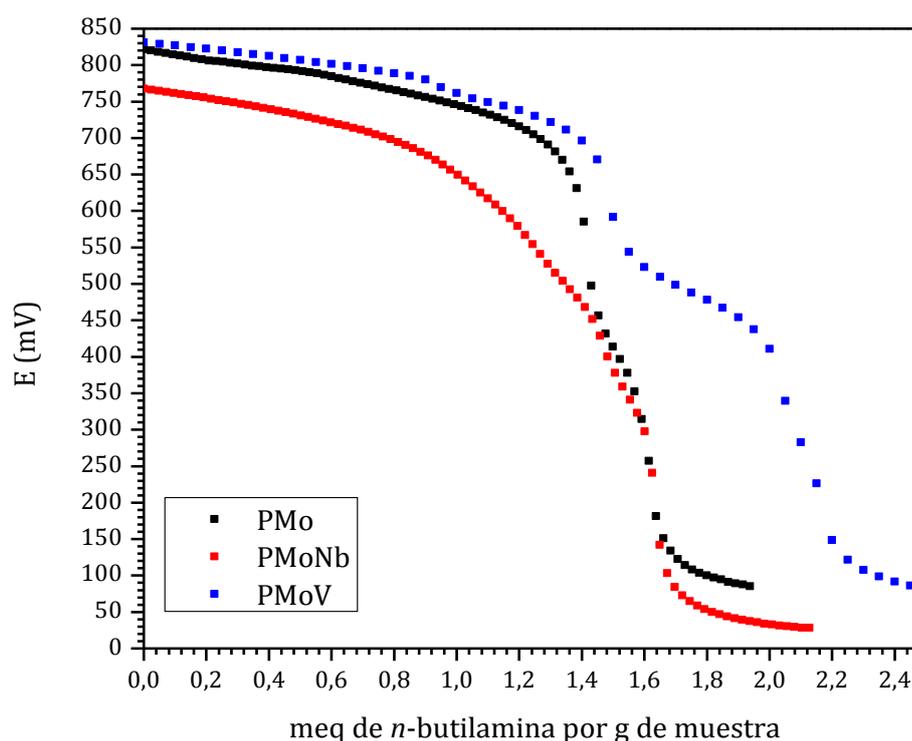


Figura III-17. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para PMo, PMoV y PMoNb

En la **Figura III-18** se muestran las curvas de titulación obtenidas para los HPAs dopados con Nb. Se observa que el de mayor fuerza ácida es PMoNb-iv con un valor de $E_i = 825$ mV, luego sigue PMoNb-v (curva color azul, $E_i = 805$ mV) que prácticamente se superpone con PMoNb-iii (curva color negro, $E_i = 799$ mV), con una fuerza ácida un poco menor le siguen PMoNb (curva roja, $E_i = 768$ mV) y finalmente PMoNb-ii (curva gris, $E_i = 762$ mV). Por otro lado, se observa que de los cinco HPAs dopados con niobio el PMoNb es el que posee una mayor cantidad de sitios ácidos y los PMoNb-iii a v tienen un comportamiento similar, en cambio PMoNb-ii es el que posee la menor cantidad de sitios ácidos.

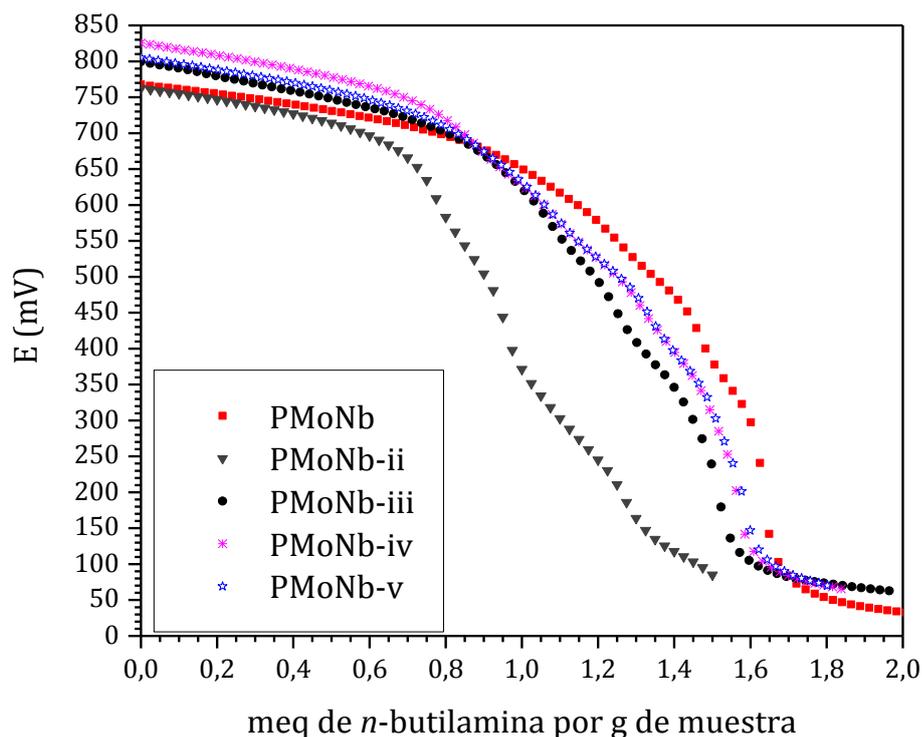


Figura III-18. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los HPAs dopados con Nb

1.1.9. Microscopía electrónica de barrido

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las imágenes de la morfología de los sólidos utilizados en este trabajo. En las micrografías siguientes (**Figura III-19 a III-21**) se presenta la morfología de los óxidos de Mo, V y de Nb que fueron utilizados como precursores en la síntesis de los HPAs.

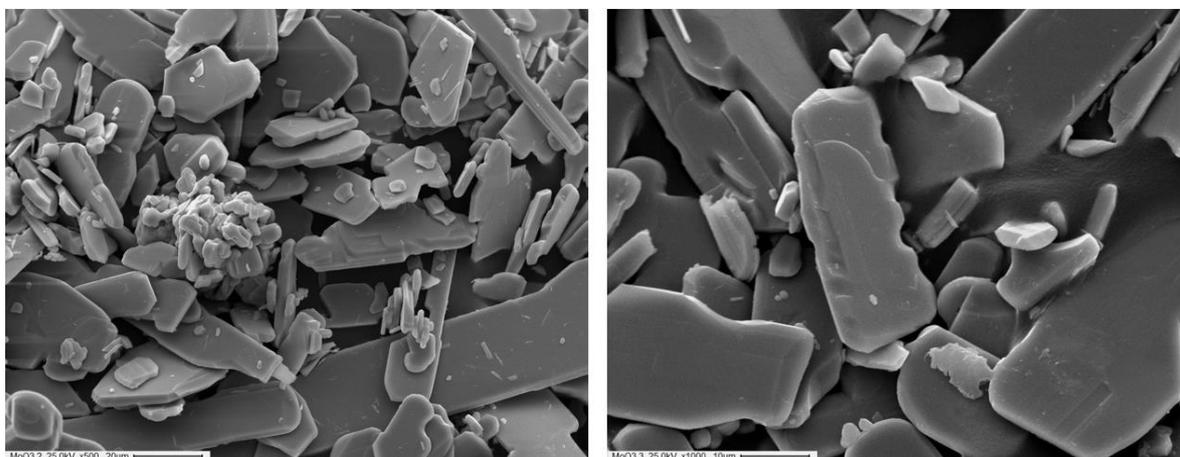


Figura III-19. Micrografías SEM de MoO₃ x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

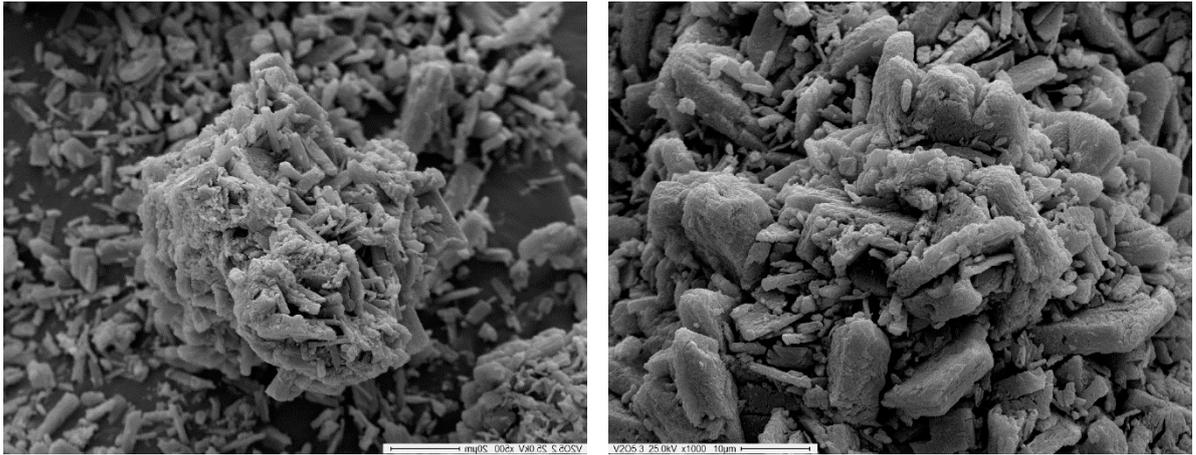


Figura III-20. Micrografías SEM de V_2O_5 x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

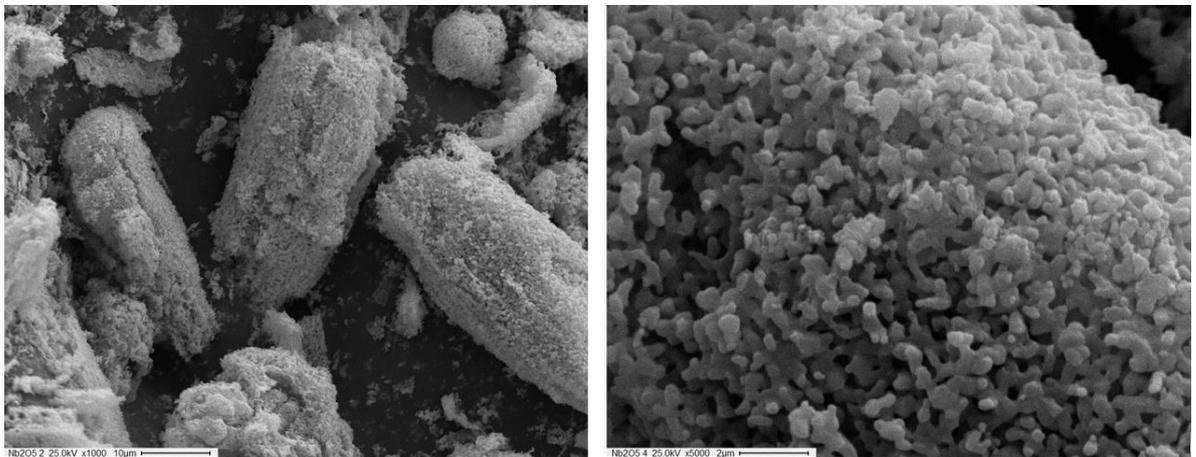


Figura III-21. Micrografías SEM de Nb_2O_5 x1000 (izquierda) y x5000 (derecha)

En la **Figura III-22** se muestran las micrografías de PMo a diferentes magnificaciones, mostrando su estructura en forma de agujas.

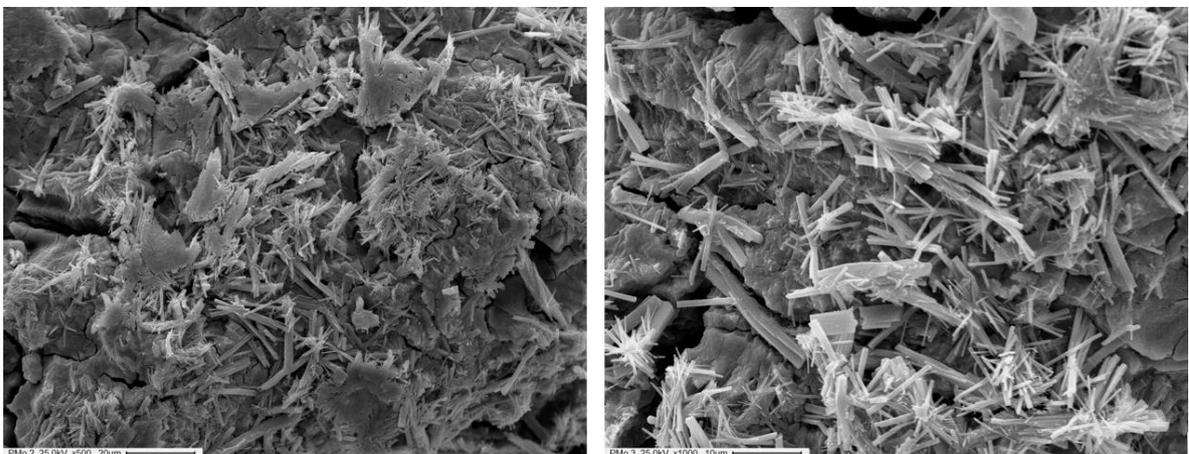


Figura III-22. Micrografías SEM de PMo x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

A continuación, se presentan las micrografías de los HPAs sintetizados en este trabajo. Primero, en la **Figura III-23** se muestra el PMoV y luego en las **Figura III-24 a III-28** se presentan los HPAs dopados con Nb.

En la **Figura III-24** se observa la morfología del PMoNb que presenta una tendencia a formar aglomerados. A medida que se aumenta la cantidad de óxido de niobio empleado en la síntesis del HPA (el doble de Nb_2O_5 en PMoNb-iii y 8,56 veces en PMoNb-iv y PMoNb-v) se observa que los sólidos obtenidos tienden a formar estructuras romboedricas que se aglomeran (**Figura III-26 a III-28**), dando un material similar al reportado en bibliografía donde el PMo es soportado sobre Nb_2O_5 [45], y distinto a lo que sería una mezcla entre partículas de PMo (**Figura III-22**) y los óxidos precursores MoO_3 (**Figura III-19**) y Nb_2O_5 (**Figura III-21**). En cambio, se observa una similitud en las formas que adoptan las partículas del sólido entre PMoNb y PMoNb-v pero siendo las de este último de mayor tamaño (en la síntesis de PMoNb-v se empleó 8,56 veces más de Nb_2O_5 y el doble de ácido fosfórico que para PMoNb).

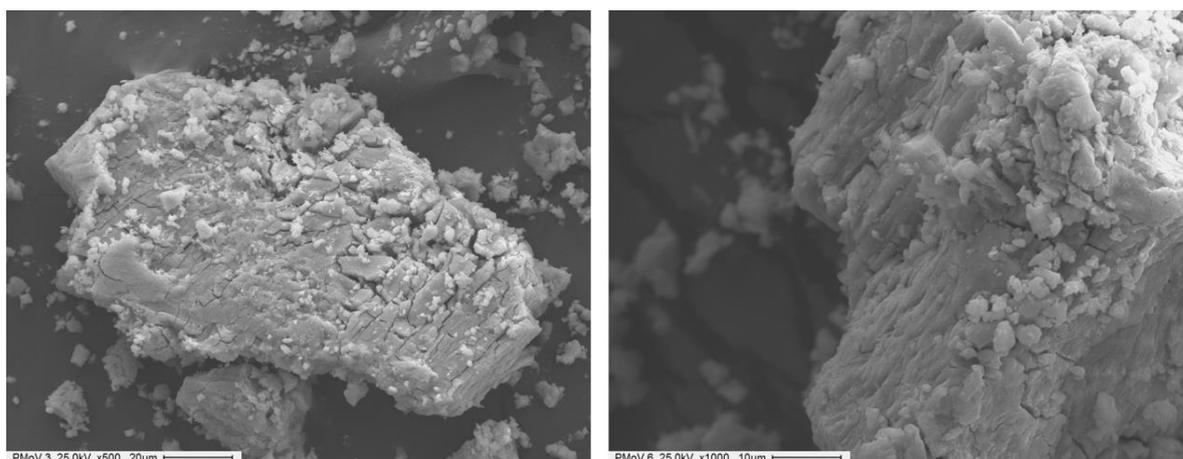


Figura III-23. Micrografías SEM de PMoV x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

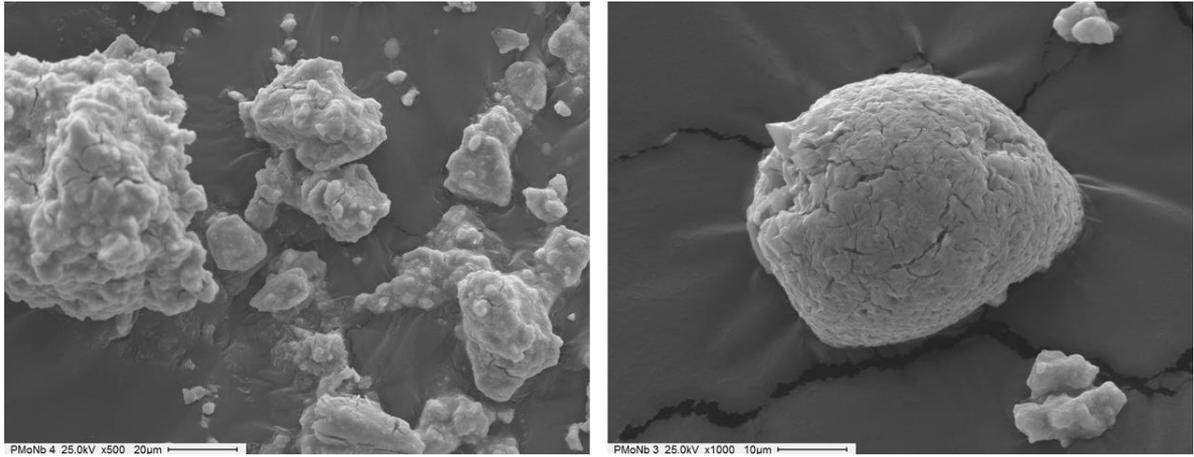


Figura III-24. Micrografías SEM de PMoNb x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

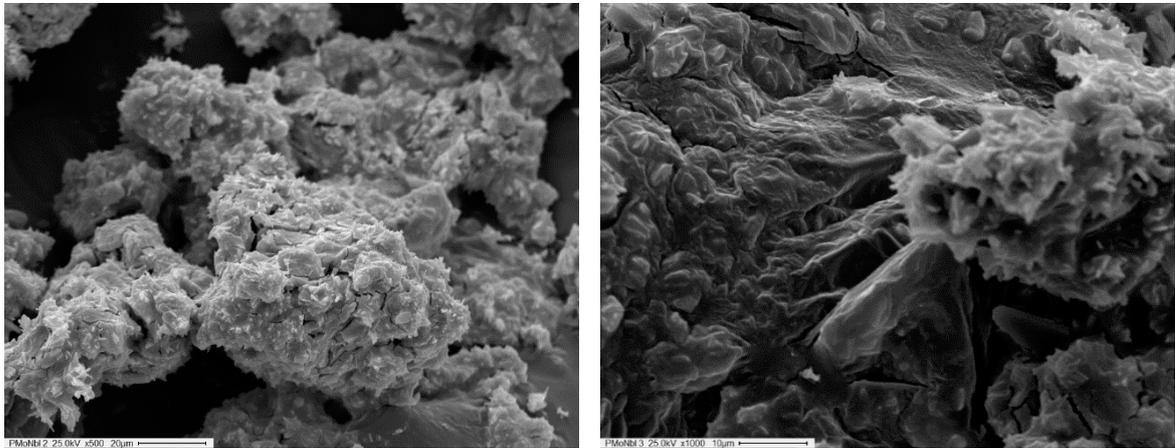


Figura III-25. Micrografías SEM de PMoNb-ii x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

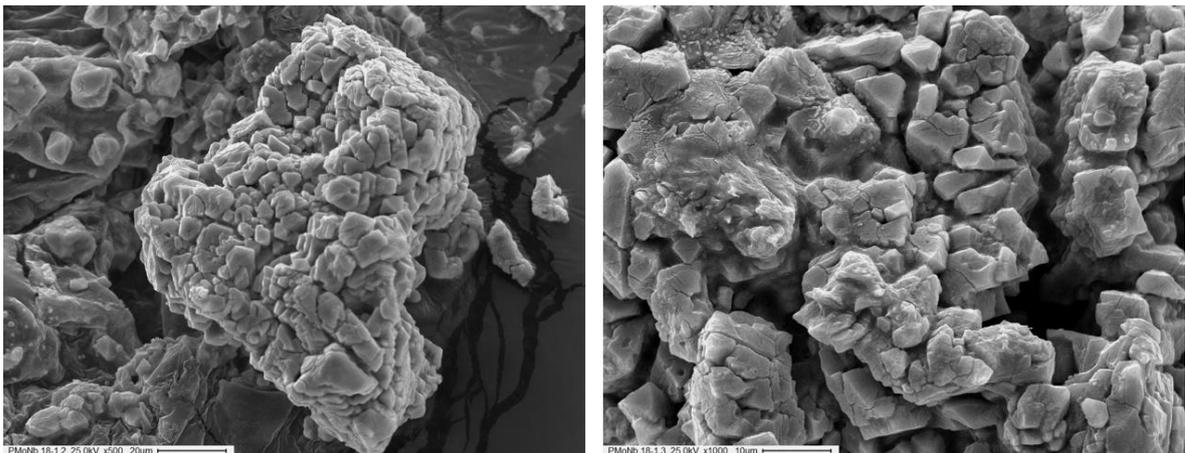


Figura III-26. Micrografías SEM de PMoNb-iii x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

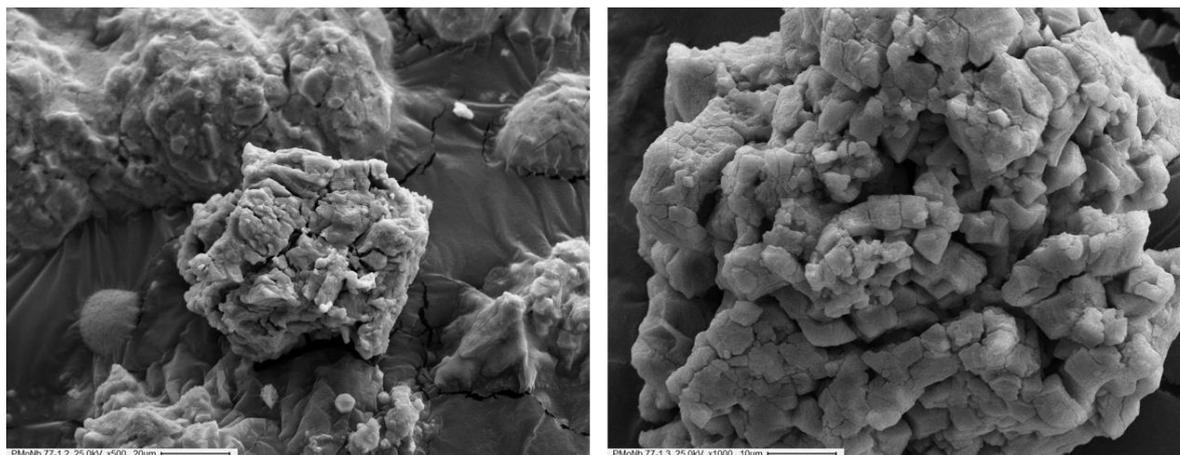


Figura III-27. Micrografías SEM de PMoNb-iv x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

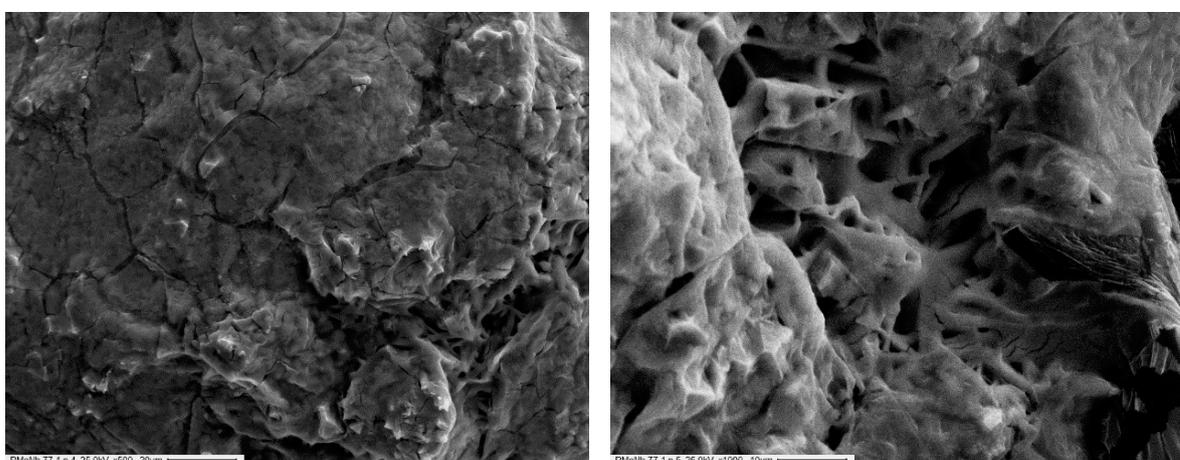


Figura III-28. Micrografías SEM de PMoNb-v x500 (izquierda) y x1000 (derecha)

1.1.10. Propiedades texturales

En la **Tabla III-6** se muestran los valores de las propiedades texturales obtenidos para PMo, PMoNb, MoO₃ y Nb₂O₅, los cuales se encuentran dentro del error de medición del equipo. Mediante estas medidas se comprueba lo encontrado en bibliografía [31] sobre la baja área que poseen estos materiales, lo cual justifica la búsqueda de soportes adecuados para poder utilizarlos en catálisis heterogénea.

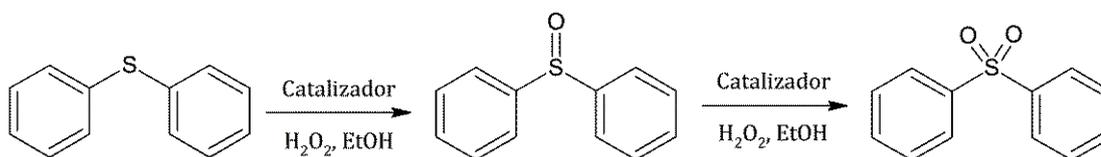
Tabla III-6. Propiedades texturales de P_{Mo}, P_{MoNb} y sus óxidos precursores

Compuesto	Área superficial S _{BET} (m ² /gr)	Volumen poral (cm ³ /gr)	Tamaño de poro (Å)
MoO ₃	1	0,0004	1,85
Nb ₂ O ₅	3	0,0055	6,76
P _{Mo}	19	0,0173	3,72
P _{MoNb}	7	0,0136	7,72

1.2. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores másicos en la oxidación selectiva de difenil sulfuro

En esta sección se reportan los resultados obtenidos al evaluar la actividad catalítica de los catalizadores másicos sintetizados en la oxidación selectiva de sulfuros. Estas reacciones fueron descritas en la **Sección II - 3.4.1**. Para evaluar el desempeño de los catalizadores sintetizados, se utilizó como reacción test la oxidación selectiva de DFS (**Esquema III-4**), optimizando las condiciones de reacción para la obtención selectiva del DFSO.

Cabe aclarar que en ninguna de las oxidaciones realizadas se detectaron otros productos aparte del sulfóxido y la sulfona.



Esquema III-4. Oxidación selectiva de DFS

PMo (comercial) y PMoV ya han sido ensayados en diferentes reacciones por nuestro grupo de trabajo [46,47]. Continuando con dicho estudio, en esta sección se evalúa la actividad catalítica de estos catalizadores y de los nuevos HPAs dopados con Nb preparados en este trabajo de Tesis, en la reacción de oxidación selectiva de DFS a DFSO, empleando etanol como solvente de reacción y peróxido de hidrógeno 35% p/V como agente oxidante. Se comparó la capacidad catalítica de los materiales en términos del porcentaje de conversión de DFS en función del tiempo de reacción y de la selectividad de la reacción hacia el DFSO. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla III-7**.

Tabla III-7. Oxidación de DFS a DFSO utilizando los catalizadores máxicos^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
Sin catalizador	24	0	0
Nb ₂ O ₅	7	2,7	100
	24	14,7	100
PMo	1	1,50	100
	2	4,20	100
	3	7,70	100
	4	12,5	100
	5	28,7	100
	6	30,7	100
	7	35,8	100
	24	98,2	94,4
PMoV	1	8,80	100
	2	30,5	100
	3	56,0	97,9
	4	79,7	95,0
	5	88,7	93,5
	6	95,0	89,3
	7	96,3	86,8
	24	97,5	72,0
PMoNb	1	4,00	100
	2	26,6	100
	3	26,2	100
	4	71,4	99,0
	5	83,1	98,6
	6	87,4	97,6
	7	93,5	94,4
	24	96,8	70,3

^a 12 mg de HPA, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

Tabla III-7. Continuación^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
PMoNb-ii	1	18,7	100
	2	35,7	100
	3	52,3	98,6
	4	85,2	97,3
	5	93,3	96,8
	6	92,0	95,8
	7	94,6	94,9
	24	100	69,6
PMoNb-iii	1	4,46	100
	2	11,9	100
	3	22,8	100
	4	52,6	99,1
	5	60,8	98,8
	6	67,7	98,4
	7	76,6	98,1
	24	100	80,2
PMoNb-iv	1	27,5	100
	2	36,2	100
	3	51,5	98,9
	4	85,5	97,3
	5	86,4	96,5
	6	92,3	95,9
	7	95,2	94,8
	24	100	63,5
PMoNb-v	1	56,6	98,6
	2	87,7	95,8
	3	96,6	92,3
	4	100	56,4
	5	100	54,0
	6	100	50,5
	7	100 ^c	n.m. ^c
	24	100 ^c	n.m. ^c

^a 12 mg de HPA, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

^c No medido

En la **Figura III-29** se esquematiza el porcentaje de conversión de DFS en función del tiempo de reacción sin el empleo de catalizador y utilizando como catalizadores Nb_2O_5 , PMo, PMoV y PMoNb. Se observa que la presencia de un catalizador es necesaria para que ocurra la reacción de oxidación y que el pentóxido de niobio por sí mismo prácticamente no tiene poder oxidante. Además, se ve que los HPAs dopados tienen un mayor poder catalítico que el PMo; por ejemplo, a las 7 h de reacción utilizando PMo como catalizador sólo se llega a 35,8% de conversión con 100% de selectividad hacia DFSO, al usar PMoV se alcanza el 96,3% de conversión y 86,8% de selectividad, y al utilizar PMoNb se obtuvo una conversión de 93,5% con un 94,4% de selectividad hacia el DFSO (**Tabla III-7**).

Asimismo, de los valores tabulados en la **Tabla III-7** se ve que el mejor resultado se obtiene al utilizar PMoNb: una conversión del 87,4% a las 6 h de reacción y una selectividad del 97,6% hacia DFSO, tiempo en el cual al utilizar PMoV se obtuvo una selectividad mucho menor (89,3%) y al utilizar PMo se obtuvo una conversión muy baja (30,7%).

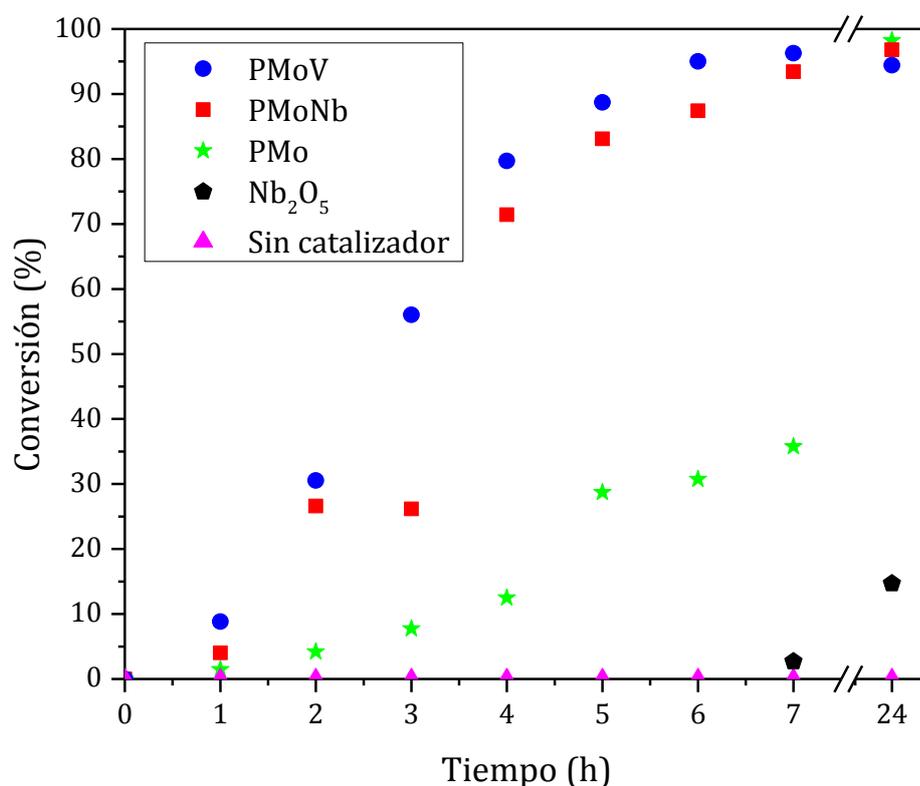


Figura III-29. Conversión de DFS empleando Nb_2O_5 , PMo, PMoV y PMoNb

Los resultados obtenidos en la reacción de oxidación del DFS son consistentes con la menor electronegatividad del Nb y del V (**Tabla III-1**), con los valores de energía de borde de absorción (E_{abs}) que fueron calculados a partir de los espectros UV-visible en la **Sección III - 1.1.2** y que figuran en la **Tabla III-2**, y con los valores de acidez de estos catalizadores que se obtuvieron mediante titulación potenciométrica.

Se sabe que el poder oxidante del HPA está estrechamente relacionado a su E_{abs} y a su acidez, tal como se explicó en las **Secciones III - 1.1.2 y 1.1.8**: a menores valores de energía de absorción y a medida que la acidez aumenta, se incrementa el poder oxidante del HPA.

Considerando los valores de E_{abs} , el orden creciente de poder oxidante sería $PMo < PMoV < PMoNb$ ya que sus respectivas E_{abs} son $3,36 > 3,26 > 3,22$. Pero se puede apreciar en la **Figura III-29** que $PMoV$ posee una actividad catalítica levemente mayor que $PMoNb$, lo cual se atribuye a la acidez de estos compuestos ya que, recordando la **Sección III - 1.1.8**, $PMoV$ es el que posee la mayor fuerza ácida de los tres con un valor de $E_i = 831$ mV, luego sigue el PMo con $E_i = 822$ mV y finalmente el $PMoNb$ con $E_i = 768$ mV.

En la **Figura III-30** se esquematiza el porcentaje de conversión de DFS en función del tiempo de reacción, utilizando como catalizadores a los HPAs dopados con Nb.

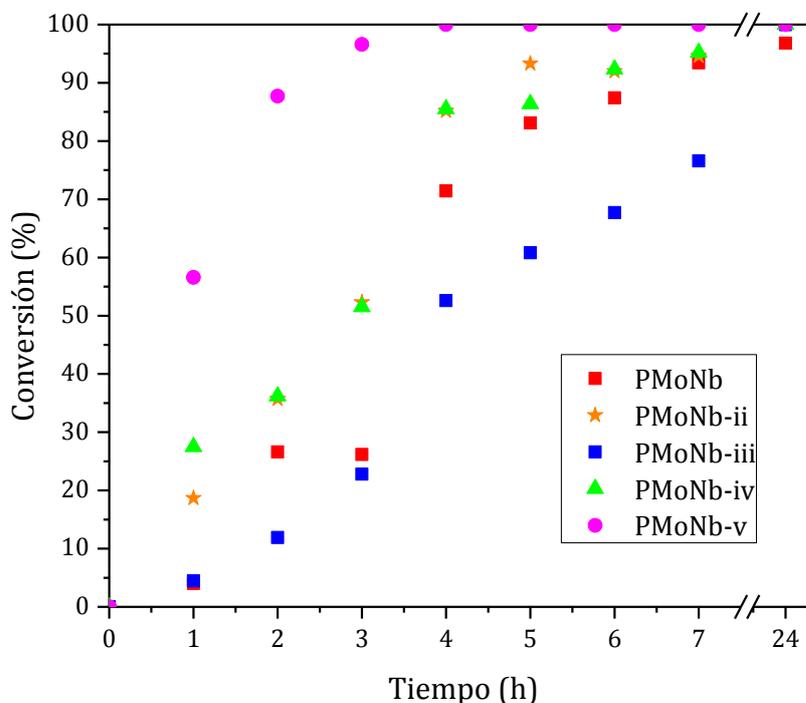
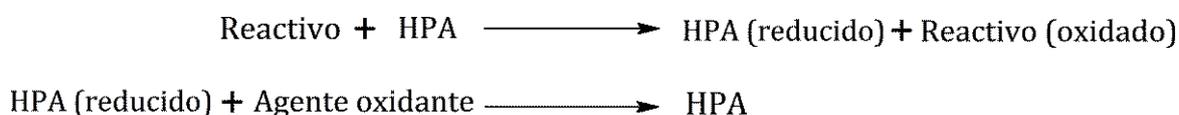


Figura III-30. Conversión de DFS empleando los HPAs dopados con Nb

Puede observarse en la **Figura III-30** que todos los HPAs dopados con Nb tienen buena actividad catalítica en la reacción, siendo PMoNb-iii el de menor actividad y PMoNb-v el de mayor actividad catalítica. La baja actividad de PMoNb-iii puede relacionarse con su elevado valor de E_{abs} (el mayor valor de estos cinco materiales) por lo cual sería el de menor poder oxidante. Con respecto a PMoNb-ii, PMoNb-iv y PMoNb-v, la elevada actividad catalítica de los mismos puede deberse a una mayor movilidad de electrones en sus estructuras, las cuales, por lo visto mediante FT-IR y XRD, difieren de una estructura tipo Keggin (por ejemplo en el espectro FT-IR de PMoNb-ii (**Figura III-12**) se vió la presencia de la señal correspondiente a la formación de una especie NbO^{2+}), y además los valores obtenidos de acidez y E_{abs} coinciden con el poder oxidante: PMoNb-iv y PMoNb-v son los catalizadores más ácidos de la serie de los HPAs dopados con Nb, y PMoNb-iv posee el menor valor de E_{abs} de esta serie.

Con respecto al mecanismo mediante el que sucede la reacción de oxidación del DFS, tal como se mencionó en la **Sección I - 5.2**, se sabe que los sulfuros y los sulfóxidos no tienen la misma reactividad, pues los primeros son nucleófilos fuertes y por lo tanto se oxidan fácilmente al sulfóxido correspondiente mediante reactivos electrófilos que les transfieran oxígeno [48], y por su parte los sulfóxidos se oxidan a la sulfona tanto por medio de electrófilos como de nucleófilos [49,50]. El mecanismo general de una oxidación, cuando se emplea un HPA como catalizador (el cual es un oxidante reversible) es del tipo de transferencia de electrones, tal como se muestra en el **Esquema III-5** donde se emplea al peróxido de hidrógeno como agente oxidante.



Esquema III-5. Oxidación empleando un HPA como catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante

Por otro lado, hay que tener en cuenta la naturaleza del agente oxidante. En el caso del peróxido de hidrógeno que fue el reactivo oxidante empleado en este trabajo, se sabe que el mismo cambia su naturaleza actuando como electrófilo para la oxidación de un sulfuro al

sulfóxido y como nucleófilo en la oxidación del sulfóxido a la sulfona [51]. Por esto, es que el mecanismo que fue propuesto en 2006 por Chellamani y Harikengaram [52] en el que se genera una especie electrofílica metal/peroxo la cual transfiere un átomo de O al sulfuro para formar el sulfóxido [53,54] y posteriormente, se continua la oxidación del sulfóxido a la sulfona mediante una SN2 en la que el nucleófilo ataca el átomo de S que posee densidad de carga positiva (**Sección I - 5.2, Figura I-16 y I-18**), es el mecanismo que se consideró inicialmente como el más probable en las oxidaciones de sulfuros en este trabajo.

Entonces, según el mecanismo propuesto, en la oxidación del sulfuro al sulfóxido el HPA se enlazará con el O del H₂O₂ a través del Mo (y no del V o el Nb) ya que debe tener densidad de carga negativa y el Mo es el que posee el valor de EN mayor de los tres metales. El catalizador entonces actuará como ácido de Lewis sustrayendo hacia sí electrones al O que proviene del H₂O₂ y de esta manera facilita que este O ingrese al sulfuro [1].

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización utilizadas y observando su alto grado de actividad catalítica en la reacción de oxidación del DFS, se decidió elegir a PMoNb de entre todos los materiales sintetizados empleando Nb como elemento dopante, para incluirlo en diferentes soportes con la finalidad de emplearlo como catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación. Su elección se debe a que se comprobó que PMoNb posee una estructura primaria Keggin y excelentes propiedades como para ser utilizado como catalizador en reacciones de oxidación.

1.3. Bibliografía

- [1] V. Palermo, Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [2] R.I. Buckley, R.J.H. Clark, Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 167–218.
- [3] M.T. Pope, Heteropoly and isopoly anions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence Blues, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1973–1974.
- [4] K. Piepgrass, M.T. Pope, Heteropoly “browns” as class I mixed valence (W(IV,VI)) complexes. Tungsten-183 NMR of W(IV) trimers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1586–1587.
- [5] B.L. Ooi, T. Shihabara, G. Sakane, K.F. Mok, Convenient route to niobium in lower oxidation states: Synthesis and crystal structure of $K_4[Nb(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O \cdot 1/2H_2C_2O_4$, *Inorganica Chim. Acta.* 266 (1997) 103–107..
- [6] L. Ghussn, R.M.C.V. Reis, R.K. Brow, D.B. Baker, Color bleaching and oxygen diffusion in a niobium phosphate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 401 (2014) 96–100.
- [7] D.T. Richens, I.J. Shannon, Structural parameters for the incomplete cuboidal cluster cation: $[Nb_3(\mu_3-Cl)(\mu-O)_3(OH_2)_9]^{4+}$ in solutions of acid hydrolysed trivalent niobium from Nb K edge EXAFS, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3 (1998) 2611–2613.
- [8] A.M. Mirzayousef-Jadid, K. Schwerdtfeger, Redox equilibrium of niobium in calcium silicate base melts, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 41 (2010) 1038–1041.
- [9] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 101–111.
- [10] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., CRS Press, 2003.
- [11] D.R. Park, J.H. Choi, S. Park, I.K. Song, Reduction potential, UV-visible absorption edge energy, and oxidation catalysis of niobium-containing $H_{3+x}PW_{12-x}Nb_xO_{40}$ Keggin and

- $H_{6+x}P_2W_{18-x}Nb_xO_{62}$ Wells-Dawson heteropolyacid catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 394 (2011) 201–208.
- [12] T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun, R. Schlögl, The nature of the active phase in the heteropolyacid catalyst $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot 32H_2O$ used for the selective oxidation of isobutyric acid, *J. Catal.* 153 (1995) 275–292.
- [13] S. Sampurnam, S. Muthamizh, T. Dhanasekaran, D. Latha, A. Padmanaban, P. Selvam, A. Stephen, V. Narayanan, Synthesis and characterization of Keggin-type polyoxometalate/zirconia nanocomposites—Comparison of its photocatalytic activity towards various organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 370 (2019) 26–40.
- [14] J.C. Védrine, Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis, *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 1627–1636.
- [15] K.P. Barteau, J.E. Lyons, I.K. Song, M.A. Barteau, UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: Application to liquid phase oxidations, *Top. Catal.* 41 (2006) 55–62.
- [16] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa, Electronic structures of $XM_{12}O_{40}$ heteropolyanions (X = P, As, Si, and Ge) and their reduction behavior, *J. Catal.* 111 (1988) 336–344.
- [17] T. Yamase, Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials, *Chem. Rev.* 98 (1998) 307–325.
- [18] R.S. Weber, Molecular orbital study of C-H bond breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2999–3005.
- [19] D.R. Park, S. Park, Y. Bang, I.K. Song, Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 373 (2010) 201–207.
- [20] V. Palermo, Á.G. Sathicq, P.G. Vázquez, H.J. Thomas, G.P. Romanelli, Doped Keggin heteropolyacids as catalysts in sulfide oxidation, *React. Kinet. Mech. Catal.* 104 (2011) 181–195.
- [21] M.A. Castillo, P.G. Vazquez, M.N. Blanco, C. V. Caceres, Adsorption studies and species

- characterization in catalysts obtained from aqueous solutions or phosphomolybdic acid and γ -alumina., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3239–3246.
- [22] A. Micek-Ilnicka, The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids, *J. Mol. Catal. A Chem.* 308 (2009) 1–14.
- [23] V. Sasca, M. Ștefănescu, A. Popa, Studies on the non-isothermal decomposition of $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ and $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot yH_2O$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 56 (1999) 569–578.
- [24] A.I. Rykova, T.M. Burkat, V.N. Pak, Hydrate and alcoholate forms of phosphomolybdic heteropolyacid and their formation under conditions of isothermal sorption of water, methanol, and ethanol vapors, *Russ. J. Gen. Chem.* 73 (2003) 697–700.
- [25] A.B. Vishnikin, T.Y. Svinarenko, H. Sklenářová, P. Solich, Y.R. Bazel, V. Andruch, 11-Molybdobismuthophosphate-A new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems, *Talanta.* 80 (2010) 1838–1845.
- [26] R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, ^{31}P NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. correlation between structure and chemical shift, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2916–2921.
- [27] P.A. Abramov, T.E. Romanova, V. V. Volchek, A.A. Mukhacheva, N.B. Kompankov, M.N. Sokolov, Combined HPLC-ICP-AES technique as an informative tool for the study of heteropolyniobates, *New J. Chem.* 42 (2018) 7949–7955.
- [28] L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine, C. Rabia, Preparation and characterization of mixed ammonium salts of Keggin phosphomolybdate, *Inorganica Chim. Acta.* 362 (2009) 3896–3900.
- [29] P. Mothé-Esteves, M. Maciel Pereira, J. Arichi, B. Louis, How Keggin-type polyoxometalates self-organize into crystals, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 371–378.
- [30] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C. V. Cáceres, M.N. Blanco, Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 125–139.
- [31] A. Popa, V. Sasca, M. Stefanescu, E.E. Kiš, R. Marinković-Nedučin, The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids, *J. Serbian Chem. Soc.* 71 (2006) 235–249.
- [32] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, Catalysis by polyoxometalates. Part 3. - Influence

- of vanadium(V) on the thermal stability of 12-metallophosphoric acids from in situ infrared studies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3913–3920.
- [33] J. He, Q.J. Li, Y. Tang, P. Yang, A. Li, R. Li, H.Z. Li, Characterization of HNbMoO_6 , HNbWO_6 and HTiNbO_5 as solid acids and their catalytic properties for esterification reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 443–444 (2012) 145–152.
- [34] N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov, V.Y. Evtushok, I.D. Ivanchikova, Y.A. Chesalov, R.I. Maksimovskaya, O.A. Kholdeeva, A. Solé-Daura, J.M. Poblet, J.J. Carbó, Relevance of Protons in heterolytic activation of H_2O_2 over Nb(V): Insights from model studies on Nb-substituted polyoxometalates, *ACS Catal.* 8 (2018) 9722–9737.
- [35] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde, *J. Mol. Catal. A Chem.* 151 (2000) 233–243.
- [36] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov, I. Holclajtner-Antunović, Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by Sol-Gel method, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 465–470.
- [37] J. Wang, Y. Zou, Y. Sun, M. Hemgesberg, D. Schaffner, H. Gao, X. Song, W. Zhang, M. Jia, W.R. Thiel, Electrostatic immobilization of phosphomolybdic acid on imidazolium-based mesoporous organosilicas for catalytic olefin epoxidation, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 35 (2014) 532–539.
- [38] I.V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171–198.
- [39] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Catalytic chemistry of heteropoly compounds, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113–252.
- [40] S. Wang, S.A. Jansen, S. Wang, Catalytic implications for Keggin and Dawson ions: a theoretical study of stability factors of heteropolyoxoanions, *Mater. Res. Soc.* 368 (1995) 229–234.
- [41] J. Li, Z. Yang, S. Li, Q. Jin, J. Zhao, Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 82 (2020) 1–16.
- [42] R. Wang, G. Zhang, H. Zhao, Polyoxometalate as effective catalyst for the deep

- desulfurization of diesel oil, *Catal. Today*. 149 (2010) 117–121.
- [43] G.P. Ruby Cid, Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts, *Appl. Catal.* 14 (1985) 15–21.
- [44] P. Vázquez, L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres, M. Blanco, Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanediones, *Appl. Catal. A Gen.* 235 (2002) 233–240.
- [45] L.R.V. da Conceição, L.M. Carneiro, D.S. Giordani, H.F. de Castro, Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia, *Renew. Energy*. 113 (2017) 119–128.
- [46] V. Palermo, Á. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodríguez, P. Vázquez, G. Romanelli, New vanadium keggin heteropolyacids encapsulated in a silica framework: recyclable catalysts for the synthesis of highly substituted hexahydropyrimidines under suitable conditions, *Catal. Letters*. 145 (2015) 1022–1032.
- [47] V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, Mo-based Keggin heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenyl sulfide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 373 (2013) 142–150.
- [48] F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the case of dioxiranes, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 8041–8044.
- [49] R. Curci, F. Di Furia, G. Modena, Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 2. Molybdenum catalysed oxidation of organosulphur compounds by t-butyl hydroperoxide, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1977) 576–580.
- [50] M. Bonchio, V. Conte, M.A. De Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballistreri, R.M. Toscano, G.A. Tomaselli, The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the oxidation of thianthrene 5-oxide and related compounds by MoO₅HMPT, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 4475–4480.
- [51] J.R. Lindsay Smith, B.C. Gilbert, A. Mairata i Payeras, J. Murray, T.R. Lowdon, J. Oakes, R. Pons i Prats, P.H. Walton, Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen

- peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 251 (2006) 114–122.
- [52] A. Chellamani, S. Harikengaram, Mechanism of oxidation of aryl methyl sulfoxides with sodium hypochlorite catalyzed by (salen)MnIII complexes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 247 (2006) 260–267.
- [53] S. Choi, J.D. Yang, M. Ji, H. Choi, M. Kee, K.H. Ahn, S.H. Byeon, W. Baik, S. Koo, Selective oxidation of allylic sulfides by hydrogen peroxide with the trirutile-type solid oxide catalyst LiNbMoO₆, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 8192–8198.
- [54] A.L. Maciucă, C.E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea, V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂, *Catal. Today.* 138 (2008) 33–37.

2. Materiales a base de sílice

2.1. Caracterización de sílice y heteropoliácidos incluidos en sílice

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas que fueron utilizadas para realizar la caracterización de los materiales silíceos sintetizados.

2.1.1. Fotografías digitales

En la **Figura III-31** pueden observarse las fotografías digitales de los xerogeles sintetizados de SiO_2 , P_{Mo}-Si, P_{MoV}-Si y P_{MoNb}-Si, donde se aprecia que todos estos materiales son sólidos vítreos: la sílice pura es incolora y al incluir cada HPA, el material resultante tiene una coloración similar al del HPA másico correspondiente (**Figura III-1**): amarillo para P_{Mo}-Si, naranja para P_{MoV}-Si y verde para P_{MoNb}-Si.



Figura III-31. Fotografías digitales de los xerogeles sintetizados: a) SiO_2 , b) P_{Mo}-Si, c) P_{MoV}-Si y d) P_{MoNb}-Si

Puede observarse en la **Figura III-32** que los xerogeles sintetizados mantienen su coloración luego de ser molidos.



Figura III-32. Fotografías digitales los xerogeles molidos: a) SiO_2 , b) PMo-Si, c) PMoV-Si y d) PMoNb-Si

En la **Figura III-33** se muestran las fotografías digitales de PMoNb-Si-7,5, PMoNb-Si y PMoNb-Si-30 molidos. Puede apreciarse el cambio en la intensidad del color verde característico de los materiales conteniendo el HPA dopado con Nb al variar la cantidad de PMoNb incluida. Respecto a PMoNb-Si: el material en el que se incluyó la mitad de fase activa (PMoNb-Si-7,5) tiene un color verde muy tenue y algo azulado, y en cambio PMoNb-Si-30 en el cual se incluyó el doble de fase activa con respecto a PMoNb-Si, posee una coloración verdosa levemente más intensa.



Figura III-33. Fotografías digitales de PMoNb-Si-7,5 (izquierda), PMoNb-Si (centro) y PMoNb-Si-30 (derecha) molidos

2.1.2. Análisis elemental cuantitativo

Se realizaron ensayos de ICP-MS en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG-UNLP) de las muestras PMoNb-Si, PMoNb-Si-7,5 y PMoNb-Si-30 con el fin de comprobar la correcta inclusión de la fase activa en el soporte. Los resultados obtenidos en la determinación de la masa de Mo presente en las muestras verifican que se incorporó en los tres casos la cantidad agregada de PMoNb en la sílice (**Tabla III-8**).

Tabla III-8. Concentración de fase activa incorporada en la sílice para los catalizadores PMoNb-Si, PMoNb-Si-7,5 y PMoNb-Si-30

Catalizador	Concentración buscada (% p/p)	Concentración obtenida (% p/p)
PMoNb-Si	15	18,1
PMoNb-Si-7,5	7,5	10,1
PMoNb-Si-30	30	31,9

2.1.3. Análisis termogravimétrico

En la **Figura III-34** se muestran las curvas de TGA obtenidas para PMo-Si, PMoV-Si y PMoNb-Si. En los tres casos se observa hasta 120 °C la pérdida que corresponde a una parte del agua de hidratación del HPA y también a la desorción de moléculas de agua de la superficie de la sílice que corresponde a 16-17% para los HPAs dopados y 21% para el PMo-Si. Luego se observa otra pérdida que se extiende hasta 270 °C, mucho menor a la primera, que se asigna a la pérdida de las moléculas de agua de hidratación restantes de los HPAs; puede verse que el agua de hidratación se pierde aproximadamente a unos 80 °C por encima que en los HPAs máxicos (**Sección III - 1.1.4**). Finalmente, entre 270 y 500 °C se observa una pérdida de masa de alrededor del 2% para los tres casos, lo cual indica que la estabilidad térmica de los HPAs aumenta al estar incluido en el soporte, en comparación a los catalizadores máxicos [1].

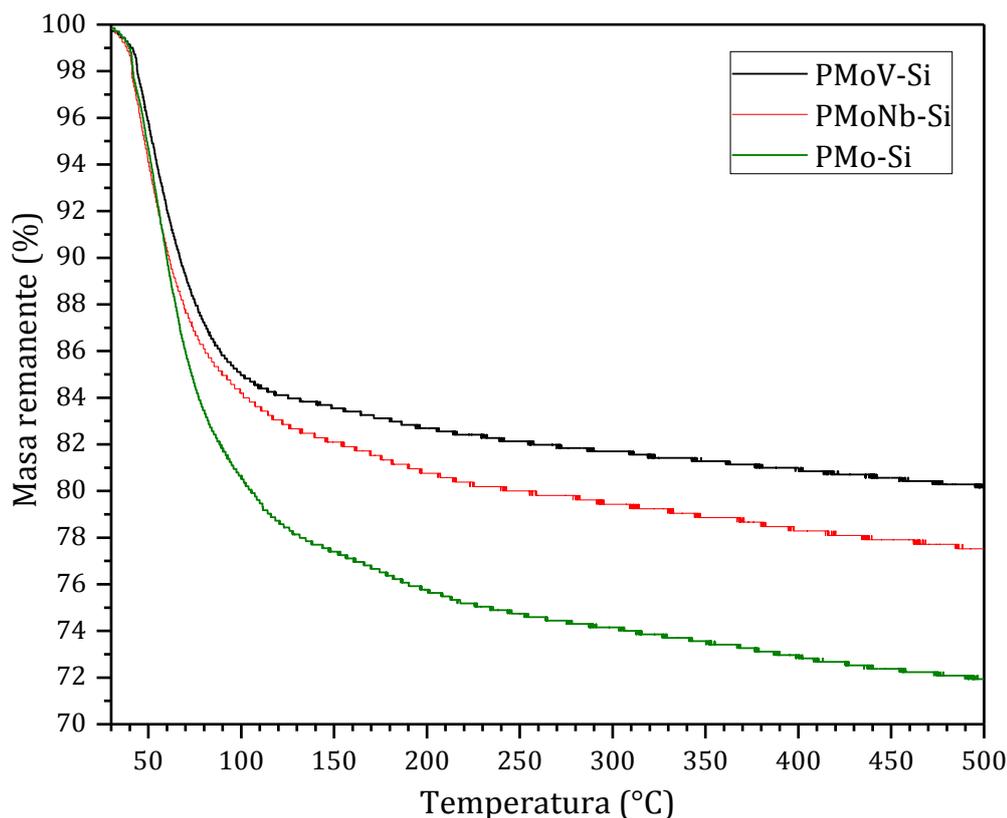


Figura III-34. Curvas de TGA obtenidas para los HPAs incluidos en sílice con un 15% de fase activa

2.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la **Figura III-35** se graficaron los espectros FT-IR de SiO_2 y de los HPAs incluidos en sílice. Puede observarse en todos los espectros las bandas características de la estructura de la sílice amorfa (marcadas en la figura con líneas verticales). La banda más intensa, a 1078 cm^{-1} , es asociada con la vibración de estiramiento O-Si-O y el hombro a 1178 cm^{-1} se debe a efectos de forma de los modos de estiramiento y flexión; las otras bandas O-Si-O se encuentran a 798 cm^{-1} y 453 cm^{-1} . El pico a 957 cm^{-1} se asocia con el estiramiento Si-OH, mientras que la banda a 1643 cm^{-1} se corresponde con el modo de estiramiento SiO-H y la banda ancha a 3500 cm^{-1} al estiramiento O-H [2]. Con respecto a la banda que se extiende de 570 a 630 cm^{-1} , la misma se atribuye a la deformación de anillos ciclotetrasiloxanos [3]. Además, en el espectro de SiO_2 se observan las señales correspondientes al ácido acético que se empleó para realizar la síntesis de este material, en la zona entre 1200 y 1600 cm^{-1} [4].

Por otro lado, en los espectros no se aprecian bandas asociadas a la estructura Keggin de los HPAs, pues las mismas se encuentran enmascaradas por las bandas de la sílice y esto es indicativo de una adecuada dispersión de la fase activa en el soporte [5].

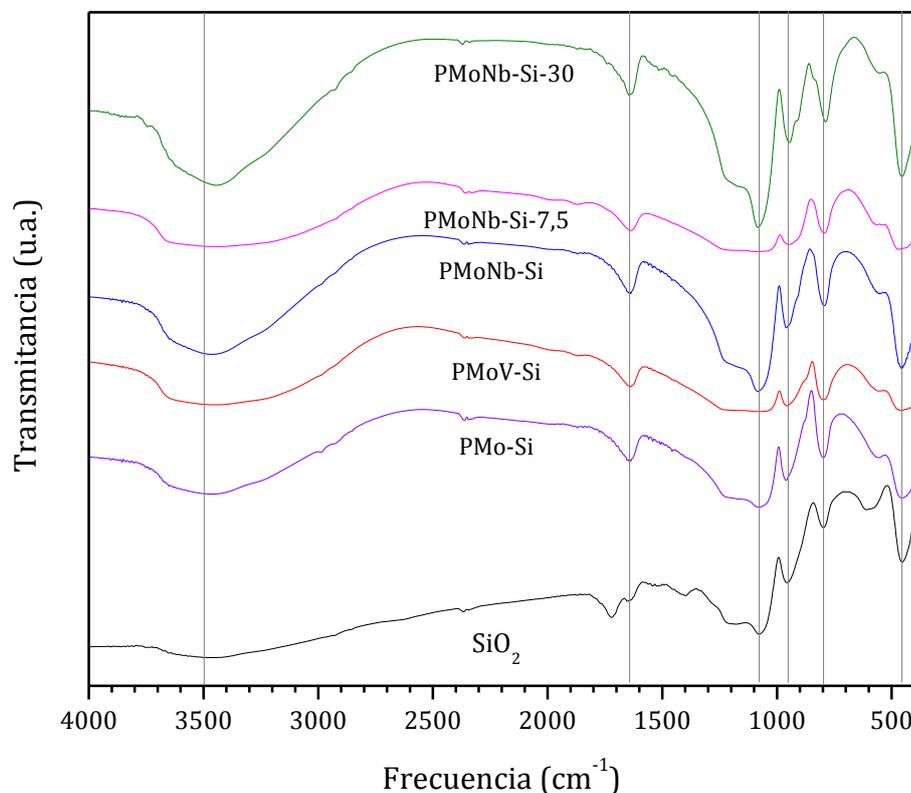


Figura III-35. Espectros FT-IR de SiO₂ y HPAs incluidos en sílice

2.1.5. Difracción de rayos X

En la **Figura III-36** se graficaron los difractogramas obtenidos para SiO₂ y los HPAs incluidos en sílice. En todos los difractogramas se observan las bandas anchas correspondientes a la sílice amorfa: una banda ancha en la zona de 15-35 y otra más angosta en 5-10 de 2 θ [1], sin poderse apreciar las señales características de la fase activa (estructura Keggin) pues las mismas están enmascaradas por las bandas del soporte y esto se atribuye a que se logró una buena dispersión de la fase activa en la sílice. Sólo para el catalizador PMoNb-Si-30 se puede observar el pico de difracción más intenso correspondiente al HPA en 7 de 2 θ , lo que puede deberse a la formación de aglomerados de la fase activa dentro de la estructura de la sílice.

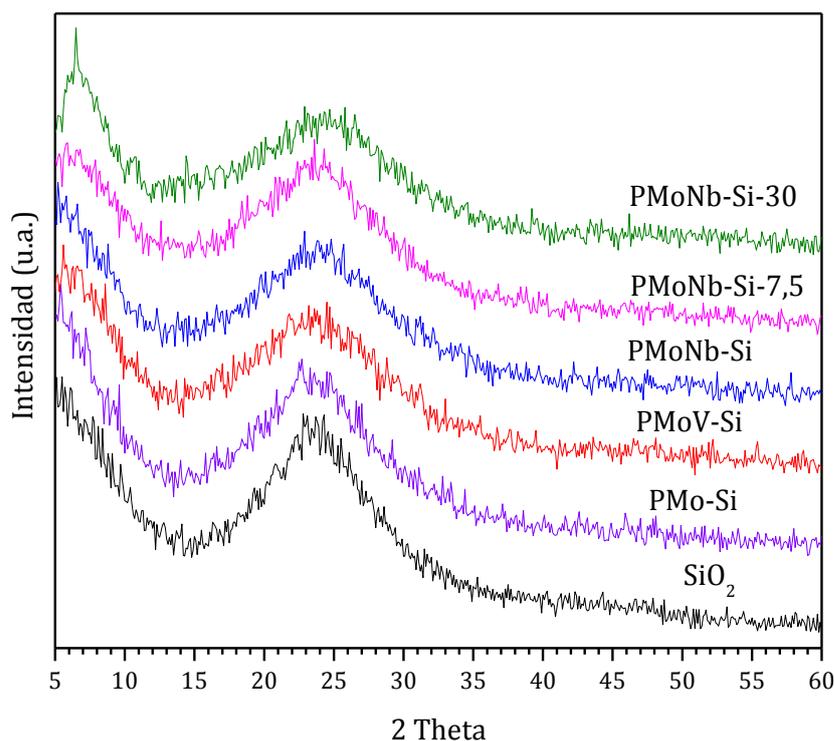


Figura III-36. Difractogramas XRD de SiO_2 y de los HPAs incluidos en sílice

2.1.6. Titulación potenciométrica

Tal como se mencionó anteriormente en la **Sección I - 3.1**, la sílice es uno de los soportes más utilizados para los HPAs ya que las moléculas del mismo pueden interaccionar de manera efectiva con los grupos de la sílice, incorporándose con facilidad en la estructura de la misma. Esto se debe a la interacción de los OH de la superficie del soporte con los iones del HPA [6], de esta manera se mantiene estable la estructura Keggin dentro del soporte, pero suele suceder una disminución en la acidez y propiedades redox del sólido [7-9].

En la **Figura III-37** se muestran las curvas de titulación obtenidas para la sílice pura, PMo-Si, PMoV-Si y PMoNb-Si, donde puede observarse que la sílice pura tiene una acidez muy baja, y que los tres materiales con los HPAs incluidos presentan acidez elevada y similar entre sí: PMo-Si = 377 mV, PMoNb-Si = 358 mV y PMoV-Si = 338 mV. Además, en todas las curvas se ve una caída pronunciada, lo que implica que el número de los sitios ácidos es mucho menor que cuando el HPA se encuentra puro y de hecho, si recordamos los valores de acidez de los HPAs másicos (PMo = 822 mV, PMoV = 831 mV y PMoNb = 768 mV) vemos que al incluir los mismos en sílice, los sólidos obtenidos poseen menos de la mitad de acidez que los catalizadores másicos.

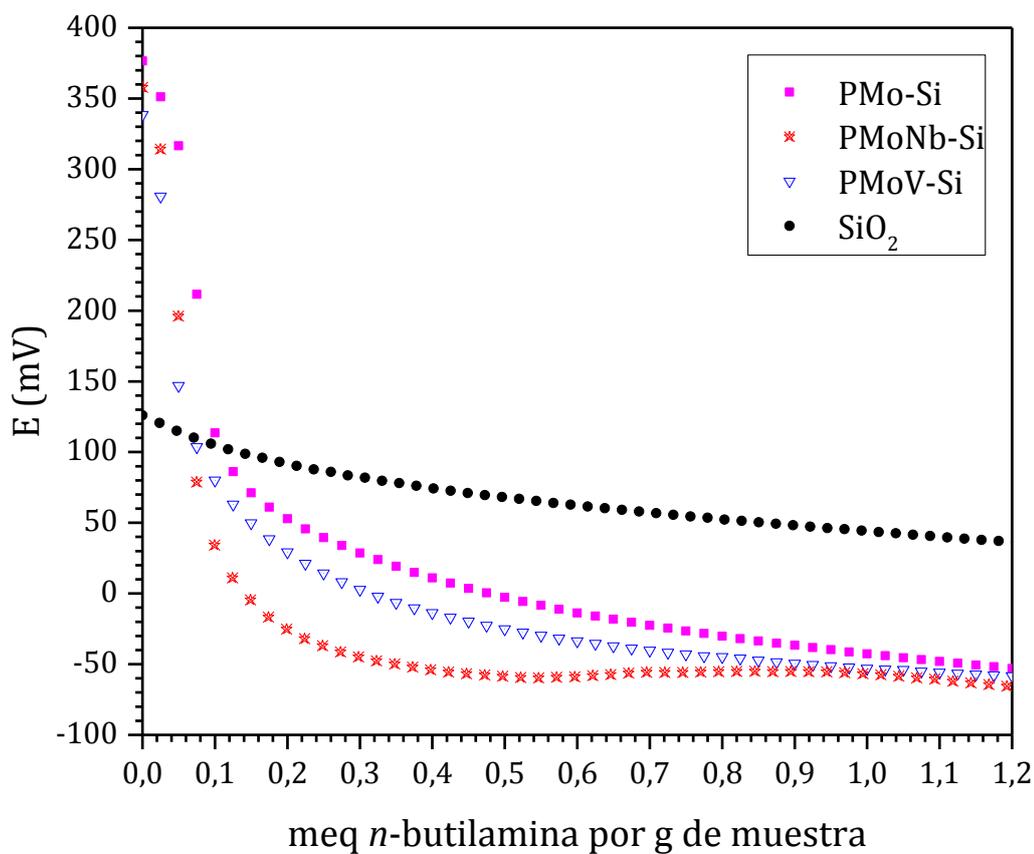


Figura III-37. Curvas de titulación potenciométrica de SiO₂ y los HPAs incluidos en sílice

En la **Figura III-38** se muestran las curvas de titulación obtenidas para los catalizadores donde se ha incluido PMoNb en sílice a diferentes concentraciones. Puede observarse que el material con la mayor concentración de fase activa, PMoNb-Si-30, es el que posee la mayor acidez (547 mV), luego sigue PMoNb (358 mV) y finalmente PMoNb-Si-7,5 cuya acidez (98 mV) es levemente menor que la sílice pura (126 mV). El hecho de que PMoNb-Si-30 posea una acidez tan elevada es otro indicio de que está sucediendo una aglomeración de moléculas del HPA en la estructura del soporte.

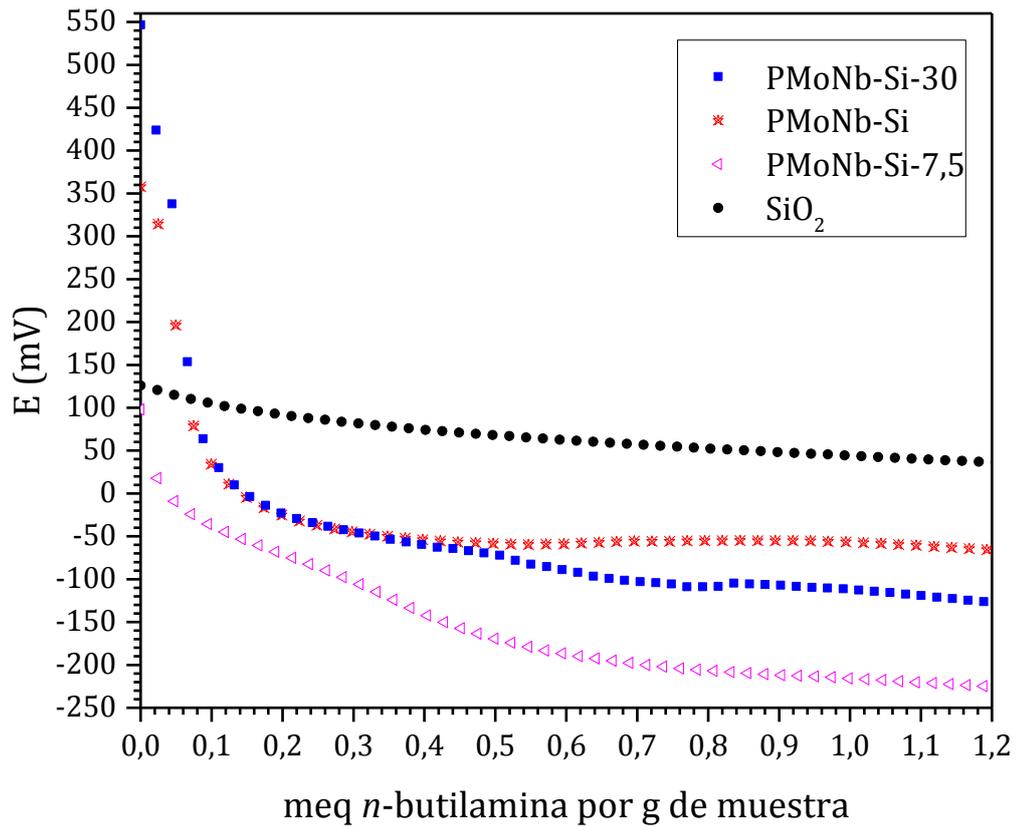


Figura III-38. Curvas de titulación potenciométrica de SiO₂ y PMoNb en sílice a diferentes concentraciones

2.1.7. Microscopía electrónica de barrido

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante SEM sobre la morfología de los compuestos silíceos sintetizados. En las **Figura III-39** y **III-40** pueden observarse las micrografías SEM de la sílice pura y de los HPAs incluidos en sílice, donde se aprecia la morfología en láminas que es característica de este soporte [10].

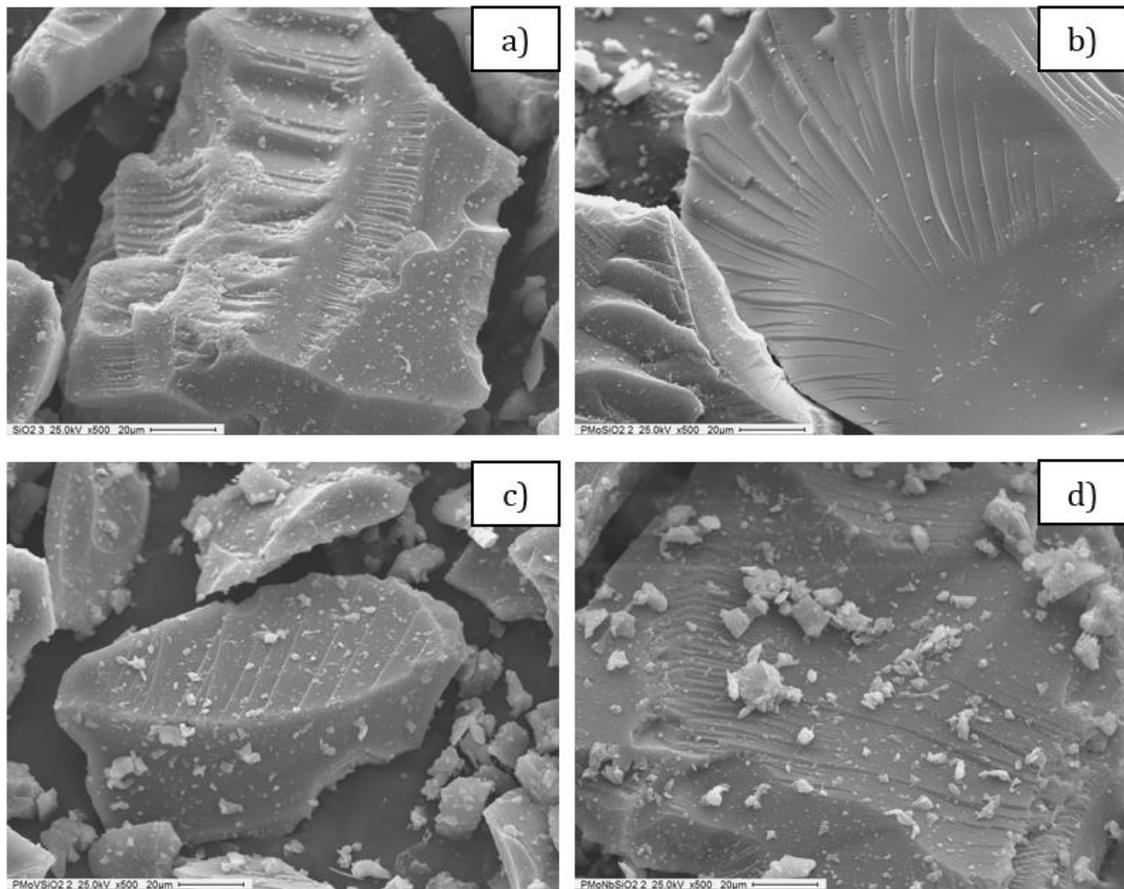


Figura III-39. Micrografías SEM x500 obtenidas para: a) SiO₂, b) PMo-Si, c) PMoV-Si y d) PMoNb-Si

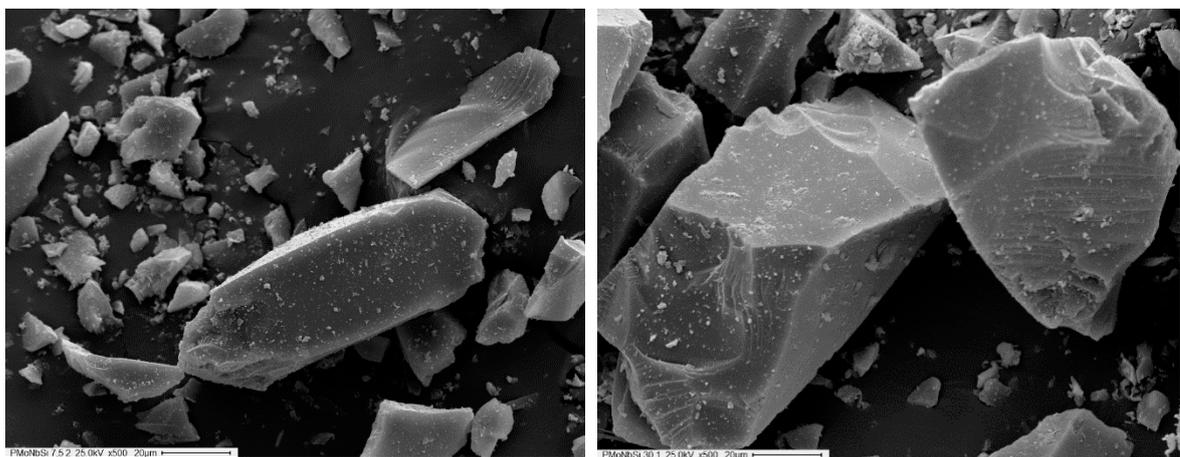


Figura III-40. Micrografías SEM x500 obtenidas para PMoNb-Si-7,5 (izquierda) y PMoNb-Si-30 (derecha)

2.1.8. Microscopía electrónica de transmisión

A continuación, se muestran las micrografías TEM obtenidas para los materiales a base de sílice sintetizados.

En la **Figura III-41** se muestran las micrografías TEM obtenidas para SiO₂ donde se observan nanopartículas que se juntan dando lugar a aglomerados de entre 0,2 y 1,5 μm, que son similares a las reportadas en la bibliografía [10].

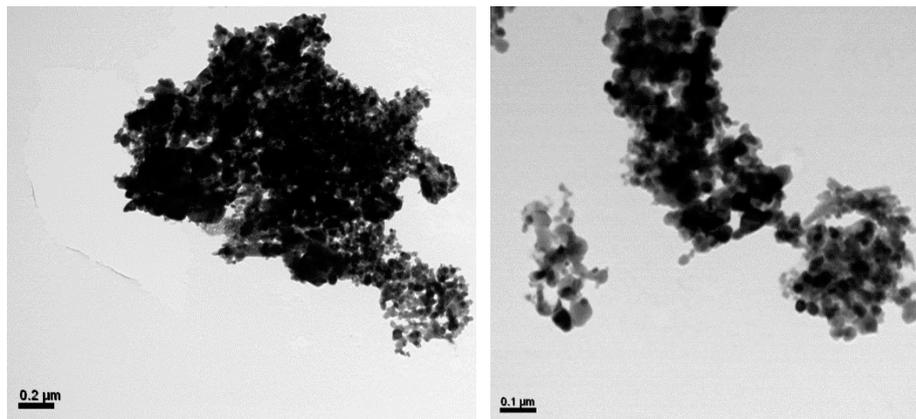


Figura III-41. Micrografías TEM obtenidas para SiO₂

En la **Figura III-42** se muestra, a la izquierda, la micrografía TEM correspondiente a PMo-Si y a la derecha la micrografía TEM de PMoV-Si. Puede observarse que PMo-Si es similar a SiO₂ pues se aprecia la aglomeración de nanopartículas que se juntan dando lugar a una partícula de un tamaño aproximado de 1,2 μm. En cambio, se ve que PMoV-Si tiene una forma mucho más irregular donde las nanopartículas pequeñas se aglomeran sobre la superficie de otra partícula de mayor tamaño y secciones rectas, formando un aglomerado de un tamaño aproximado de 0,5 μm.

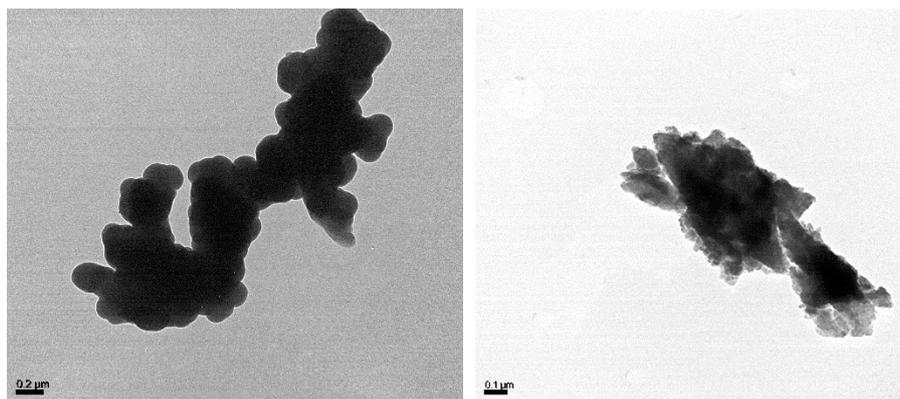


Figura III-42. Micrografías TEM obtenidas para PMo-Si (izquierda) y PMoV-Si (derecha)

En la **Figura III-43** se muestran las micrografías TEM obtenidas para los materiales en los que se incluyó el PMoNb a diferentes concentraciones. Se observa, tal como en PMoV-Si, que estas partículas tienen una forma irregular donde las nanopartículas pequeñas se aglomeran sobre la superficie de otra partícula de mayor tamaño y secciones rectas, dando lugar a un aglomerado de un tamaño que varía de 0,6 μm para el catalizador PMoNb-Si-7,5 que contiene el menor porcentaje de fase activa, y 1,2 μm para el catalizador PMoNb-Si-30 que posee el mayor porcentaje de fase activa.

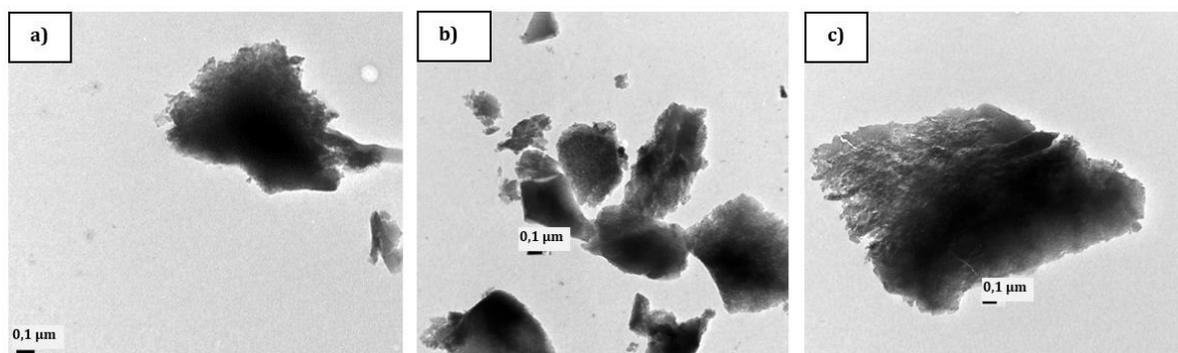


Figura III-43. Micrografías TEM obtenidas para: a) PMoNb-Si-7,5, b) PMoNb-Si y c) PMoNb-Si-30

2.1.9. Propiedades texturales

En la **Figura III-44** se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas para la sílice y los materiales con los HPAs incluidos en sílice. Puede observarse que la sílice pura (sin fase activa) y PMo-Si presentan isotermas tipo I típicas de los materiales microporosos, y por su parte PMoV-Si y PMoNb-Si presentan isotermas de tipo IV que son

características de los sólidos mesoporosos. En estas últimas dos isothermas se ve también su ciclo de histéresis tipo H2 lo cual indica que estos materiales tienen poros estrechos en forma de rendijas [11,12]. Siendo que la unidad Keggin tiene un diámetro de alrededor de 12 Å, puede entrar adecuadamente en los poros de la sílice [13].

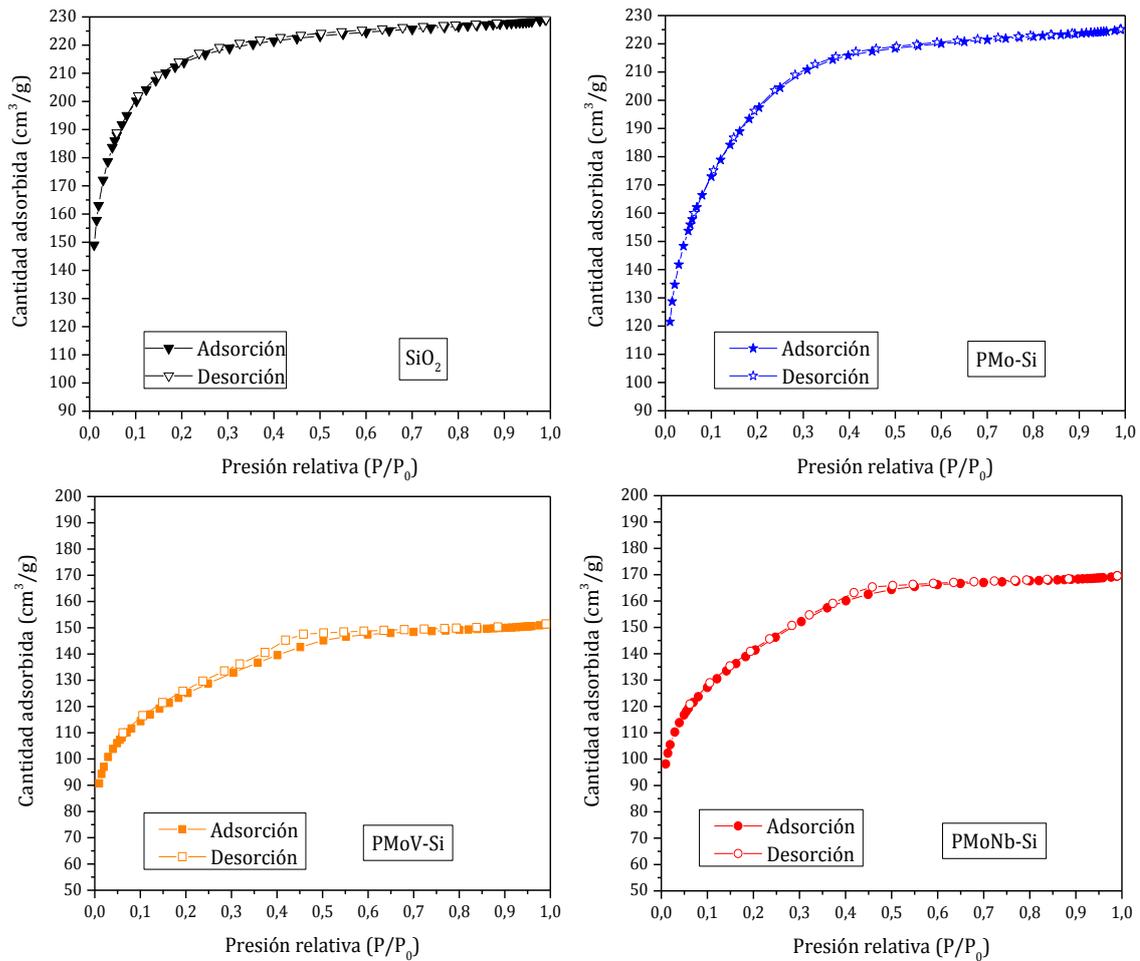


Figura III-44. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para SiO₂ y los HPAs incluidos en sílice

En la **Tabla III-9** se detallan las propiedades texturales de los materiales sintetizados a base de sílice. Puede observarse que cuando se incorpora el HPA en la estructura de la sílice, el área superficial específica S_{BET} disminuye, lo cual se debe a que las moléculas del HPA ocupan los poros del soporte [14].

Tabla III-9. Propiedades texturales de SiO₂ y los HPAs incluidos en sílice

Catalizador	Área superficial S_{BET} (m ² /g)	Volumen poral (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
SiO ₂	760	0,30	18,6
PMo-Si	702	0,30	19,8
PMoV-Si	441	0,23	21,2
PMoNb-Si	498	0,26	21,0

Se observa en la **Tabla III-9** que al incluir en la sílice los HPAs dopados (PMoV y PMoNb), el área S_{BET} y el volumen poral disminuyen mucho más que cuando se realiza la inclusión de PMo, lo cual podría indicar que la inclusión de este HPA no ha sido tan efectiva como la de PMoV y PMoNb. Por otro lado, se observa que PMoV-Si y PMoNb-Si, en los que se incluyó un 15% de fase activa, tienen valores de área y volumen poral muy similares. Las propiedades texturales de PMoNb-Si-7,5 y PMoNb-Si-30 no pudieron calcularse con este método ya que los valores obtenidos están dentro del rango de error del equipo, lo cual puede deberse a que la muestra posea poros en forma de “botella de tinta” [15].

Para relacionar los diferentes valores obtenidos en los catalizadores con distinto porcentaje de fase activa, se debe considerar cómo es la formación de la sílice con el HPA incluido en ella. En principio, se supone que la presencia del PMoNb durante la formación del gel de sílice produce una oclusión de los poros que se están formando los cuales luego se van contrayendo para formar la estructura del xerogel final y, por lo tanto, el PMoNb ocluido produce una disminución en el área superficial. Esto estaría sucediendo en PMoNb-Si-7,5. Luego, cuando se agrega mayor cantidad de fase activa (PMoNb-Si, que posee el doble de fase activa que PMoNb-Si-7,5) además del proceso de oclusión, el PMoNb difunde por las paredes de la estructura silíceica en formación, la cual se va contrayendo. Entonces, estas partículas de PMoNb que quedan en las paredes de los poros de la sílice generan la formación de poros de un tamaño mayor que los obtenidos con PMoNb-Si-7,5. Finalmente, al emplear un exceso de HPA (PMoNb-Si-30) ocurren ambos fenómenos (oclusión y difusión), y el exceso de fase activa puede generar la formación de aglomerados que bloquean los poros, por lo que el área superficial también disminuye.

2.2. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en sílice

Luego de estudiar el desempeño de los HPAs máxicos, se analiza la actividad catalítica de los HPAs incluidos en sílice. Estas reacciones fueron descritas en la **Sección II - 3.4.2**. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

En la **Tabla III-10** se muestran los resultados obtenidos en la oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizadores a los diferentes HPAs incluidos en sílice, con una concentración de 15% de fase activa, y la sílice pura. Puede observarse que empleando la sílice pura como catalizador la conversión es de 0% luego de 24 h de reacción, es decir que el soporte por sí mismo no cataliza la reacción. Los mejores resultados se obtuvieron al utilizar PMoV-Si con una conversión de 100% y una selectividad de 98,2% a las 6 h de reacción, y también se consiguieron excelentes resultados al emplear PMoNb-Si donde a las 4 h de reacción la conversión y la selectividad fueron 92,0% y 93,9%, respectivamente.

Si recordamos los resultados obtenidos al emplear los HPAs máxicos en la oxidación del DFS (**Tabla III-7**), podemos apreciar que los HPAs incluidos en sílice son catalizadores más activos que los máxicos, lo cual se debe a la enorme influencia que tiene el proceso de difusión en la actividad catalítica. En la **Tabla III-6** se mostró que los HPAs máxicos poseen un área superficial casi nula, y en cambio los catalizadores silíceos son materiales mesoporosos con un área superficial mayor a 450 m²/g (**Tabla III-9**). La porosidad de estos catalizadores influye positivamente en la actividad de los mismos pues los reactivos difunden en el sólido facilitándose así el encuentro entre los mismos y por consiguiente la reacción sucede con mayor facilidad [16–18]. Además, la interacción entre la fase activa con los silanoles del soporte (**Figura III-45**) genera en los catalizadores heterogéneos nuevos movimientos de electrones que no existían en la sílice pura (sin HPA) ni en los HPAs máxicos, lo cual también tendría influencia positiva en la capacidad oxidativa de estos catalizadores silíceos.

Tabla III-10. Oxidación de DFS a DFSO utilizando los catalizadores incluidos en sílice^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
SiO ₂	24	0	0
PMo-Si	1	3,7	100
	2	18,0	100
	3	29,4	100
	4	40,6	99,5
	5	52,7	99,0
	6	62,4	99,4
	7	71,7	98,5
	24	99,5	85,0
PMoV-Si	1	11,9	100
	3	65,0	100
	4	90,6	99,6
	5	97,8	98,0
	6	100	98,2
	8	100	96,4
	24	100	93,9
PMoNb-Si	1	27,2	100
	2	55,6	98,7
	3	81,5	95,6
	4	92,0	93,9
	5	96,3	87,8
	6	97,8	83,3
	7	97,9	76,5
	24	99,0	41,9

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

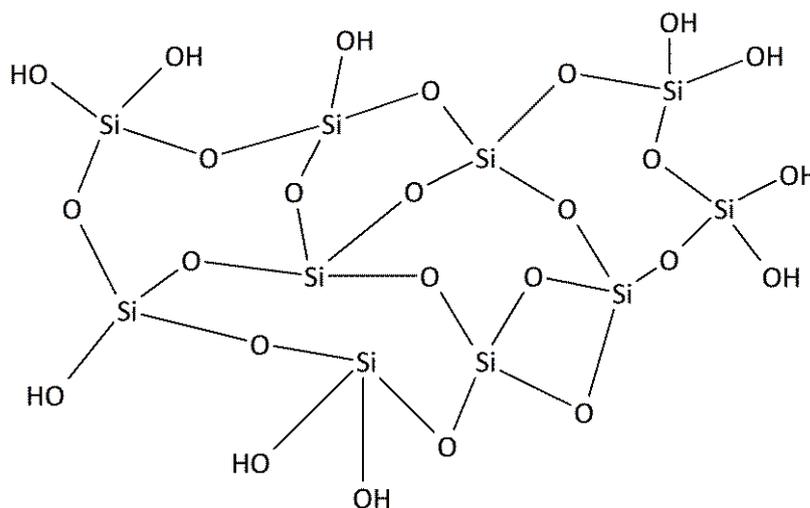


Figura III-45. Representación de la estructura química de la sílice amorfa

Continuando con el análisis de la actividad catalítica de estos materiales, se realizó la oxidación de DFS a DFSO utilizando el PMoNb incluido en sílice con diferentes concentraciones de fase activa, esto es: 7,5, 15 y 30% p/p de fase activa incluida en la sílice. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla III-11**, donde puede apreciarse que al emplear el catalizador con sólo 7,5% de fase activa, la conversión apenas llega al 10% a las 7 h de reacción, en cambio cuando se emplean los catalizadores con 15 y 30% de fase activa, a las 4 h de reacción se alcanza una conversión de 92,0% y la selectividad obtenida en este momento es de 93,9% con PMoNb-Si y 96,1% con PMoNb-Si-30. A mayores tiempos de reacción, la selectividad hacia el DFSO disminuye debido a que se produce su oxidación para dar la sulfona correspondiente.

Tabla III-11. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb incluido en sílice a diferentes concentraciones^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
PMoNb-Si-7,5	1	0	0
	2	0,2	100
	3	0,7	100
	4	3,1	100
	5	2,2	100
	6	6,5	100
	7	10,1	100
	24	90,1	94,4
PMoNb-Si	1	27,2	100
	2	55,6	98,7
	3	81,5	95,6
	4	92,0	93,9
	5	96,3	87,8
	6	97,8	83,3
	7	97,9	76,5
	24	99,0	41,9
PMoNb-Si-30	1	20,4	100
	2	53,6	99,4
	3	85,5	99,2
	4	91,8	96,1
	5	97,6	95,2
	6	99,1	91,9
	7	99,7	88,0
	24	100	58,2

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

Puede concluirse en este punto que PMoNb-Si y PMoNb-Si-30 tienen una actividad catalítica similar, aunque el mejor resultado se obtuvo a las 5 h de reacción con el catalizador PMoNb-Si-30: una conversión de 97,6% y una selectividad hacia difenil sulfóxido de 95,2% (**Tabla III-11, Figura III-46**). Se procedió entonces a modificar las condiciones de reacción (cantidad de catalizador, cantidad de agente oxidante y temperatura) para dar con las condiciones óptimas.

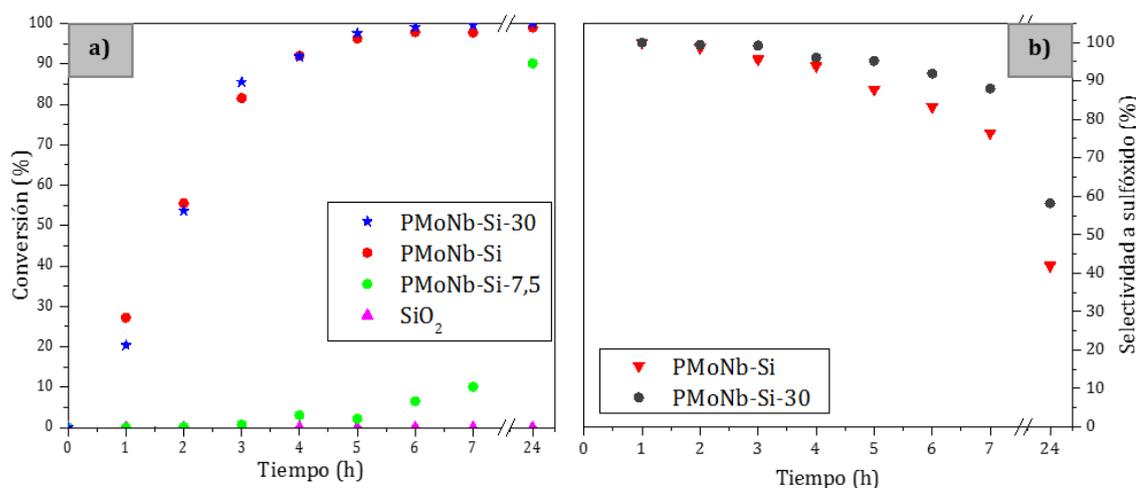


Figura III-46. a) Conversión de DFS empleando los HPAs incluidos en sílice.
b) Selectividad hacia el DFSO empleando PMoNb-Si y PMoNb-Si-30

En un principio se testeó la reacción variando la cantidad de catalizador utilizada. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla III-12** y en la **Figura III-47**, donde puede apreciarse que a las 6 h de reacción la conversión obtenida cuando se usaron 0,0665 g de catalizador fue 20% menos que con las demás cantidades empleadas. En cambio, no se ve una diferencia marcada en el porcentaje de conversión obtenido cuando se usaron 0,1330, 0,2660 o 0,5320 g de catalizador en la reacción, sólo una leve mejoría a medida que aumenta la masa empleada.

Tabla III-12. Oxidación de DFS a DFSO utilizando diferentes cantidades de P_{Mo}Nb-Si-30^a

Masa de catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
0,5320 g	1	27,6	100
	2	89,7	100
	3	100	100
	4	100	97,9
	5	100	82,0
	6	100	92,7
	7	100	82,8
	24	100	72,1
0,2660 g	1	20,4	100
	2	53,6	99,4
	3	85,5	99,2
	4	91,8	96,1
	5	97,6	95,2
	6	99,1	91,9
	7	99,7	88,0
	24	100	58,2
0,1330 g	1	8,00	100
	2	33,2	100
	3	75,6	100
	4	92,9	100
	5	92,3	98,8
	6	99,2	97,8
	7	100	97,2
	24	100	69,6
0,0665 g	1	0,6	100
	2	5,6	100
	3	16,2	100
	4	38,0	100
	5	58,6	100
	6	81,6	100
	7	80,9	100
	24	100	92,5

^a 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

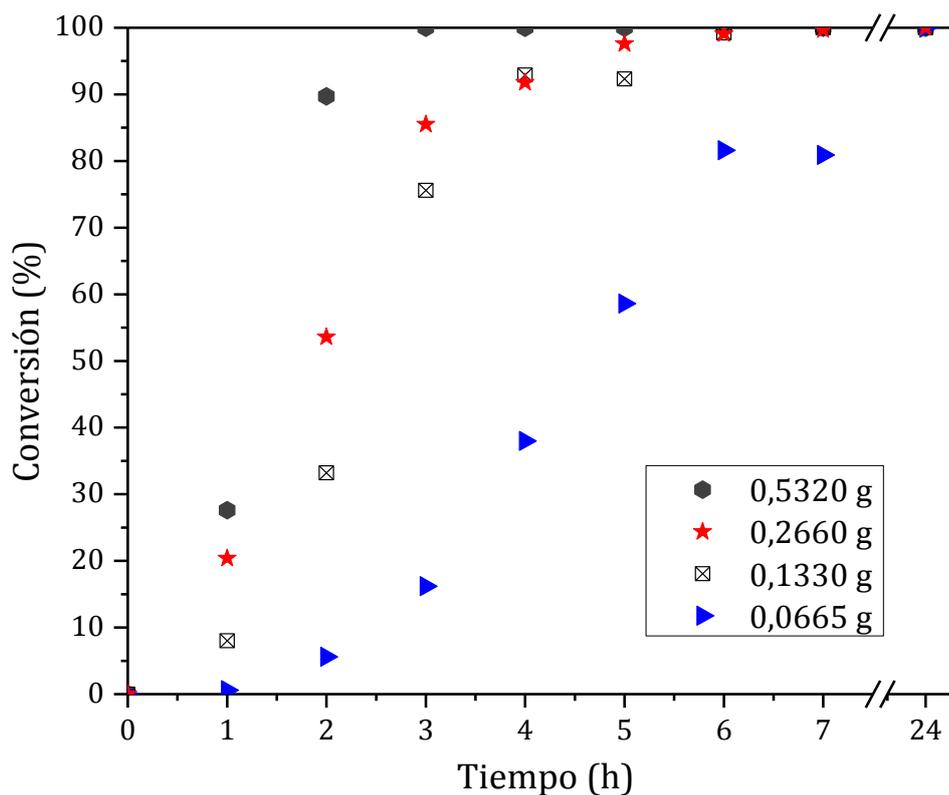


Figura III-47. Conversión de DFS utilizando diferentes cantidades de PMoNb-Si-30

A continuación, se estudia el efecto de variar la cantidad de agente oxidante en la reacción, utilizando las cantidades de catalizador con las que se habían alcanzado las mayores conversiones: 0,2660 y 0,5320 g. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla III-13**, donde puede verse que la mejor relación de conversión y selectividad (96,7% y 97,6%, respectivamente) se obtuvo al utilizar 3 mmol de agente oxidante y 0,2660 g de catalizador en la reacción, por lo cual se continúan los ensayos con esas cantidades, y se testean diferentes temperaturas de reacción.

Tabla III-13. Oxidación de DFS a DFSO utilizando P_{Mo}Nb-Si-30 y diferentes concentraciones de agente oxidante^a

Cantidad de agente oxidante	Cantidad de catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
3 mmol	0,2660 g	1	48,0	98,9
		2	96,7	97,6
		3	99,4	92,9
		4	100	84,6
3 mmol	0,5320 g	1	89,6	98,8
		2	100	94,6
		3	100	82,7
		4	100	68,3
4,5 mmol	0,5320 g	1	79,4	100
		2	99,7	96,4
		3	100	90,0
		4	100	76,2

^a 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 25 °C^b Medido por CG

En la **Tabla III-14** se muestran los resultados obtenidos al testear diferentes temperaturas para la reacción de oxidación del DFS al emplear 0,2660 g de P_{Mo}Nb-Si-30 como catalizador y 3 mmol de agente oxidante.

Tabla III-14. Oxidación de DFS a DFSO utilizando P_{Mo}Nb-Si-30 a diferentes temperaturas^a

Temperatura de reacción	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
25 °C	1	48,0	98,9
	2	96,7	97,6
	3	99,4	92,9
	4	100	84,5
40 °C	1	79,3	97,9
	2	100	89,5
	3	100	65,8
	4	100	34,3
60 °C	1	100	27,2
	2	100	0
Reflujo de etanol	0,25	100	13,6
	0,5	100	0

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 3 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V)

^b Medido por CG

De los resultados obtenidos, se observa que los mejores valores de conversión y selectividad hacia el DFSO se obtuvieron utilizando 0,2660 g de P_{Mo}Nb-Si-30 con 3 mmol de agente oxidante y a temperatura ambiente (pues a temperaturas mayores se pierde selectividad ya que se favorece la oxidación del sulfóxido a la sulfona), por lo que se testeó el reúso del catalizador en estas condiciones de reacción. Los resultados se muestran en la **Tabla III-15**, donde puede observarse que en el 2^{do} y 3^{er} ciclo de reacción la conversión es menor y la selectividad hacia el DFSO se mantiene.

Tabla III-15. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb-Si-30 con 3 mmol de agente oxidante y a temperatura ambiente. Reúso del catalizador^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
PMoNb-Si-30	1	48,0	98,9
	2	96,7	97,6
	3	99,4	92,9
	4	100	84,5
1 ^{er} reúso PMoNb-Si-30	1	32,8	99,4
	2	68,6	98,2
	3	89,8	96,7
	4	97,6	92,1
2 ^{do} reúso PMoNb-Si-30	1	13	100
	2	31,8	100
	3	48,2	99
	4	63,2	98,4

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 3 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

El catalizador PMoNb-Si (que contiene un 15% de fase activa y con el que se obtuvieron resultados similares que al emplear PMoNb-Si-30 **Tabla III-11, Figura III-46**), también fue recuperado del medio de reacción reutilizado en más ciclos de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla III-16**. Puede observarse que la conversión disminuye levemente de ciclo en ciclo, y la selectividad hacia el DFSO se mantiene.

Tabla III-16. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMoNb-Si-15. Reúsos del catalizador^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
PMoNb-Si	1	27,2	100
	2	55,6	98,7
	3	81,5	95,6
	4	92,0	93,9
	5	96,3	87,8
	6	97,8	83,3
	7	97,9	76,5
	24	99,0	41,9
1 ^{er} reúso PMoNb-Si	1	9,7	100
	2	31,0	100
	3	57,0	99,0
	4	70,6	98,5
	5	84,5	95,2
	6	91,5	95,0
	7	94,3	91,5
2 ^{do} reúso PMoNb-Si	1	3,9	100
	2	26,9	100
	3	50,8	99,6
	4	69,1	97,8
	5	79,8	96,8
	6	87,8	95,4
	7	93,8	93,7
3 ^{er} reúso PMoNb-Si	1	12,2	100
	2	28,5	100
	3	40,2	99,6
	4	55,0	99,6
	5	65,4	98,4
	6	74,6	98,1
	7	82,6	97,5

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

Con el fin de comparar la estabilidad de los catalizadores PMoNb-Si y PMoNb-Si-30, en la **Figura III-48** se graficaron juntos los resultados obtenidos de la conversión de DFS en

función del tiempo de reacción al utilizar estos catalizadores en sucesivos ciclos de reacción. Puede observarse que P_{Mo}Nb-Si-30 pierde bastante actividad a partir del segundo reuso y en cambio P_{Mo}Nb-Si-15, a pesar de ser levemente menos activo que P_{Mo}Nb-Si-30 en un primer uso, mantiene su actividad al menos en cuatro ciclos de reacción.

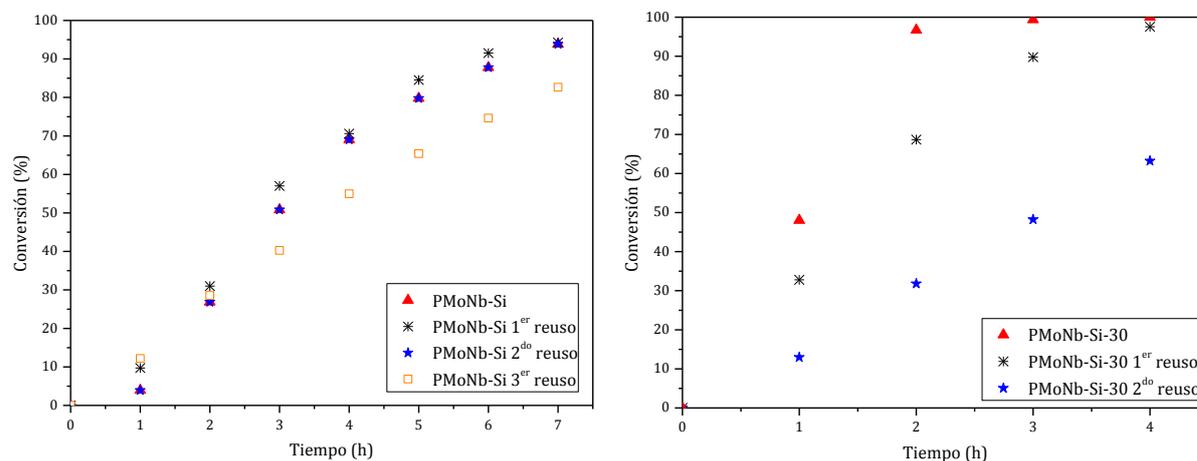


Figura III-48. Conversión de DFS empleando P_{Mo}Nb-Si y P_{Mo}Nb-Si-30, en varios ciclos de reacción

La distancia entre dos especies activas de Nb en el soporte tiene influencia en la actividad oxidante del catalizador, pues la formación de dímeros u oligómeros puede ocasionar la descomposición del peróxido de hidrógeno en reacciones en fase líquida [19]. Esto podría ser en parte la causa de la significativa pérdida de actividad de P_{Mo}Nb-Si-30 entre el primer y el segundo ciclo de reacción.

También, el envenenamiento de los sitios activos de los catalizadores por moléculas de agua que, debido a la baja temperatura empleada en la reacción no se desorbieron, es otra causa probable de disminución en la actividad de los catalizadores empleados; y de hecho esta podría ser la causa del ligero aumento de la actividad de P_{Mo}Nb-Si luego del primer uso, pues los sucesivos lavados con etanol podrían haber eliminado moléculas de solvente que en un principio se habían mantenido adsorbidas [20]. Además, en el análisis de las propiedades texturales de P_{Mo}Nb-Si-30 se observó que sucede en este sólido una retención del gas debido a la presencia de poros en forma de “botella de tinta” [15], los cuales favorecen el envenenamiento de este catalizador con moléculas de solvente que entran en estos poros y no pueden desorberse con facilidad con los lavados con etanol.

Otra causa muy habitual de pérdida de actividad de los catalizadores es el lavado o *leaching*, es decir, la pérdida de la fase activa que puede suceder tanto en el medio de reacción como al lavar el catalizador luego de que el mismo fuera recuperado.

Con el fin de estudiar la estabilidad de los catalizadores, PMoNb-Si-30 se dejó 24 h con agitación en el medio de reacción empleado para la síntesis de DFSO pero sin el sustrato (0,2660 g de catalizador, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C). Pasado este tiempo se lo aisló por filtración, se lo secó hasta peso constante a temperatura ambiente y presión atmosférica y se lo caracterizó mediante XRD y FT-IR.

En las **Figura III-49** y **Figura III-50** se muestran los difractogramas y los espectros de FT-IR obtenidos para PMoNb-Si-30 antes de ser utilizado en la reacción de oxidación y luego de 24 h en el medio de reacción (sin el DFS). En los espectros FT-IR se observa que luego de 24 h en el medio de reacción aparecen picos nuevos en la zona de 1153 y 1635 cm^{-1} que pueden asignarse al etanol que se emplea como solvente y/o a moléculas de agua que pueden provenir del H_2O_2 usado como agente oxidante [21,22]. En cuanto a los difractogramas, puede observarse que el catalizador luego de haber estado en contacto con el medio de reacción pierde el pico intenso que se había asignado a la presencia de aglomerados de la fase activa (en 7 de 2θ), lo cual es indicativo de que la pérdida de actividad de este catalizador se debe a que el mismo se lava en el medio de reacción. Esto, junto con el hecho de que PMoNb-Si mantenga su actividad en sucesivos ciclos de reacción indica que 15% es la cantidad óptima de fase activa.

También se estudió la estabilidad de PMoNb-Si dejándolo 24 h en el medio de reacción (sin el DFS), y luego de este tiempo se separó el catalizador y el líquido sobrenadante del medio de reacción se evaporó, comprobando que no se produjo el lavado de la fase activa del catalizador.

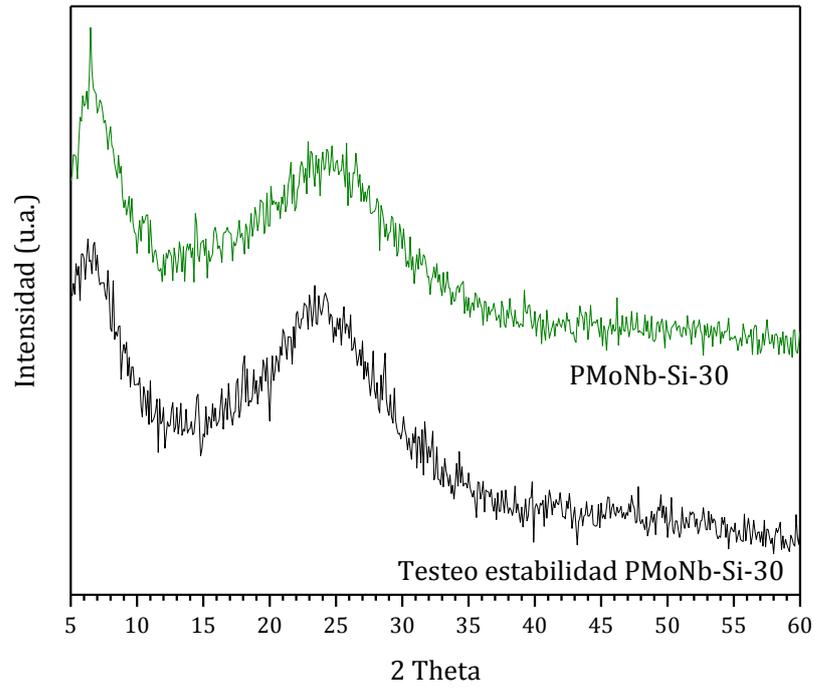


Figura III-49. Difractogramas XRD obtenidos para PMoNb-Si-30 antes y después de 24 h en el medio de reacción

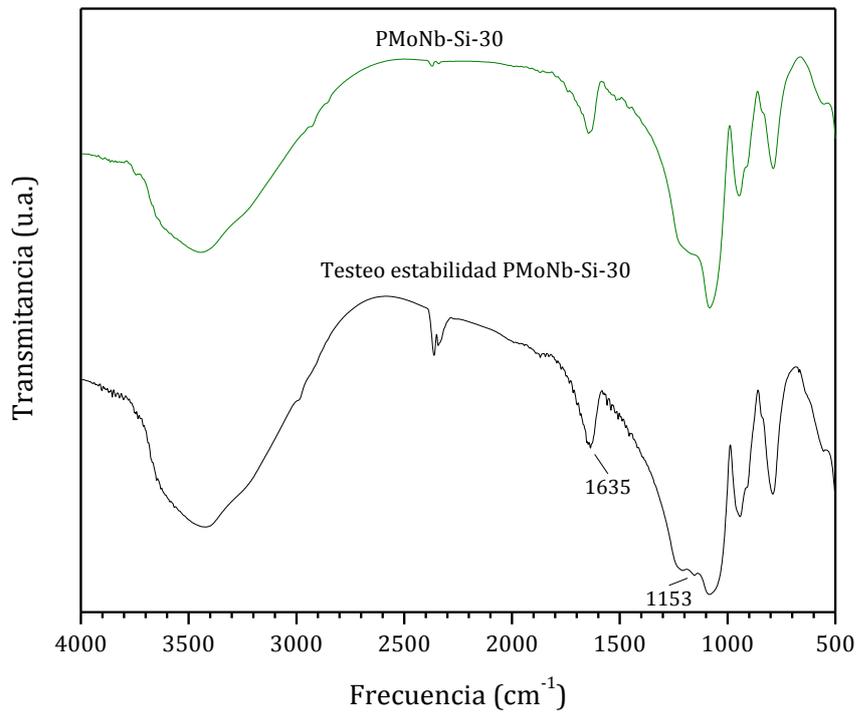


Figura III-50. Espectros FT-IR obtenidos para PMoNb-Si-30 antes y después de 24 h en el medio de reacción

En este punto y de acuerdo a los resultados obtenidos por las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de estos sólidos y de los resultados obtenidos al utilizarlos como catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de DFS a DFSO, puede concluirse que la sílice es un muy buen soporte para los HPAs dado que los mismos se mantienen estables al ser incluidos en este material y por consiguiente conservan sus excelentes propiedades catalíticas, pero sumando ahora las virtudes de poder emplearlos como catalizadores heterogéneos. Además, se puede concluir que la cantidad óptima de fase activa incluida en el soporte es 15% p/p, pues con esta cantidad la actividad de los catalizadores es muy alta y se evita la formación de aglomerados del HPA en los poros de la sílice.

2.3. Bibliografía

- [1] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov, I. Holclajtner-Antunović, Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by Sol-Gel method, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 465–470.
- [2] J.R. Martínez, F. Ruiz, Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja, *Rev. Mex. Fis.* 48 (2002) 142–149.
- [3] C. Araujo-Andrade, G. Ortega-Zarzosa, S. Ponce-Castañeda, J.R. Martínez, F. Villegas-Aguirre, F. Ruiz, Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles usando espectroscopía infrarroja, *Rev. Mex. Fis.* 46 (2000) 593–597.
- [4] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data, 4th ed., Springer, 2009.
- [5] V. Palermo, Á. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodríguez, P. Vázquez, G. Romanelli, New vanadium keggins heteropolyacids encapsulated in a silica framework: recyclable catalysts for the synthesis of highly substituted hexahydropyrimidines under suitable conditions, *Catal. Letters*. 145 (2015) 1022–1032.
- [6] V.M. Mastikhin, S.M. Kulikov, A. V Nosov, M.N. Timofeeva, I. V Kozhevnikov, ^1H and ^{31}P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on SiO_2 , *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 65–70.
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouët, Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates. II. Thermal behavior of unsupported and silica-supported 12-molybdosilicic acid catalysts from IR and catalytic reactivity studies, *J. Catal.* 126 (1990) 591–599.
- [8] J.B. Moffat, S. Kasztelan, The oxidation of methane on heteropolyoxometalates II. Nature and stability of the supported species, *J. Catal.* 109 (1988) 206–211.
- [9] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, The formation of molybdosilicic acid on Mo/SiO_2 catalysts and its relevance to methane oxidation, *J. Catal.* 112 (1988) 320–324.
- [10] E. Papirer, Adsorption on silica surfaces, Surfactant science series volume 90, CRC Press, 2000.
- [11] M. Khalfaoui, S. Knani, M.A. Hachicha, A. Ben Lamine, New theoretical expressions for

- the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 350–356.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 630–619.
- [13] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 183–197.
- [14] A. Popa, V. Sasca, M. Stefanescu, E.E. Kiš, R. Marinković-Nedučín, The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids, *J. Serbian Chem. Soc.* 71 (2006) 235–249.
- [15] L. Qi, X. Tang, Z. Wang, X. Peng, Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach, *Int. J. Min. Sci. Technol.* 27 (2017) 371–377.
- [16] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins' *Inorganic Chemistry*, 5th ed, Oxford University Press, 2010.
- [17] D. Weber, A.J. Sederman, M.D. Mantle, J. Mitchell, L.F. Gladden, Surface diffusion in porous catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2619–2624.
- [18] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, Ullmann's *Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [19] M. Ziolk, Niobium-containing catalysts - The state of the art, *Catal. Today.* 78 (2003) 47–64.
- [20] P. Brandão, A. Philippou, J. Rocha, M.W. Anderson, Dehydration of alcohols by microporous niobium silicate AM-11, *Catal. Letters.* 80 (2002) 99–102.
- [21] J. Zhang, *Analysis and characterization of consumer products by ftir, raman, chemometrics, and two dimensional ATR-FTIR correlation spectroscopy*, State University of New Jersey, 2009.
- [22] J. Zegliński, G.P. Piotrowski, R. Piekoś, A study of interaction between hydrogen

peroxide and silica gel by FTIR spectroscopy and quantum chemistry, J. Mol. Struct. 794 (2006) 83–91.

3. Materiales a base de alúmina

3.1. Caracterización de alúmina y heteropoliácidos incluidos en alúmina

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas que fueron utilizadas para realizar la caracterización de los materiales sintetizados con alúmina como soporte.

3.1.1. Fotografías digitales

A continuación, se muestran las fotografías digitales de Al_2O_3 y PMo-Al antes de ser molidos (**Figura III-51**), donde puede observarse que la alúmina pura forma cristales vítreos pero muy pequeños y frágiles, y cuando se incluye el HPA el sólido resultante es blanco y amorfo; ambos muy diferentes a los sólidos vítreos silíceos que se mostraron en la sección anterior. Ya que la síntesis de estos compuestos se realizó a temperaturas superiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$, se espera que su estructura sea la de la bohemita [1].



Figura III-51. Fotografías digitales de Al_2O_3 (izquierda) y PMo-Al (derecha)

En la **Figura III-52** se muestran las fotografías digitales obtenidas para Al_2O_3 y los HPAs incluidos en alúmina luego de ser molidos. Puede observarse que todos estos materiales son sólidos blancos que no presentan diferencias de aspecto a simple vista. Es importante resaltar la pérdida de la coloración característica de la fase activa, lo cual no sucedió cuando se incluyeron estos HPAs en sílice (**Figura III-31**) y nos indica que la estructura primaria Keggin no se mantendría estable y por consiguiente el cromóforo desaparece [2].



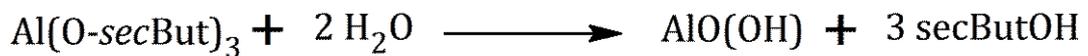
Figura III-52. Fotografías digitales de a) Al_2O_3 , b) PMo-Al, c) PMoV-Al y d) PMoNb-Al molidos

3.1.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la **Figura III-53** se esquematizan los espectros FT-IR obtenidos para los soportes puros (sin HPA): Al_2O_3 que fue sintetizada empleando el método de Zambrano y col [3], y Al_2O_3 -2 que se preparó siguiendo la metodología utilizada para la síntesis de sílice [4].

En el espectro de Al_2O_3 se observan las bandas características de la estructura de bohemita: ν O-H 3300-3500 cm^{-1} , δ H_2O 1635 cm^{-1} , δ O-H 1070 cm^{-1} , ν Al-O 474, 625 y 737 cm^{-1} y no se observa la banda a 620 cm^{-1} propia de la γ -alúmina [5-7]. Para el caso de Al_2O_3 -2, se aprecian también las bandas de la bohemita, pero pueden verse además bandas correspondientes al precursor TSBAl (el grupo sec-butóxido a 1400 y 1500 cm^{-1} , y su grupo metilo a 2950 cm^{-1}), lo cual se atribuye a que la hidrólisis no fue completa debido a la menor cantidad de agua y menor temperatura utilizada en esta síntesis, comparada a la síntesis de

Al_2O_3 , ya que se sabe que la formación de la bohemita sucede a temperaturas superiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y que a menores temperaturas se forma la bayerita [1,8]. Estas bandas del TSBAI, desaparecen entonces a medida que avanza la hidrólisis, según el **Esquema III-6**, hasta formar un material como Al_2O_3 [5].



Esquema III-6. Hidrólisis del TSBAI

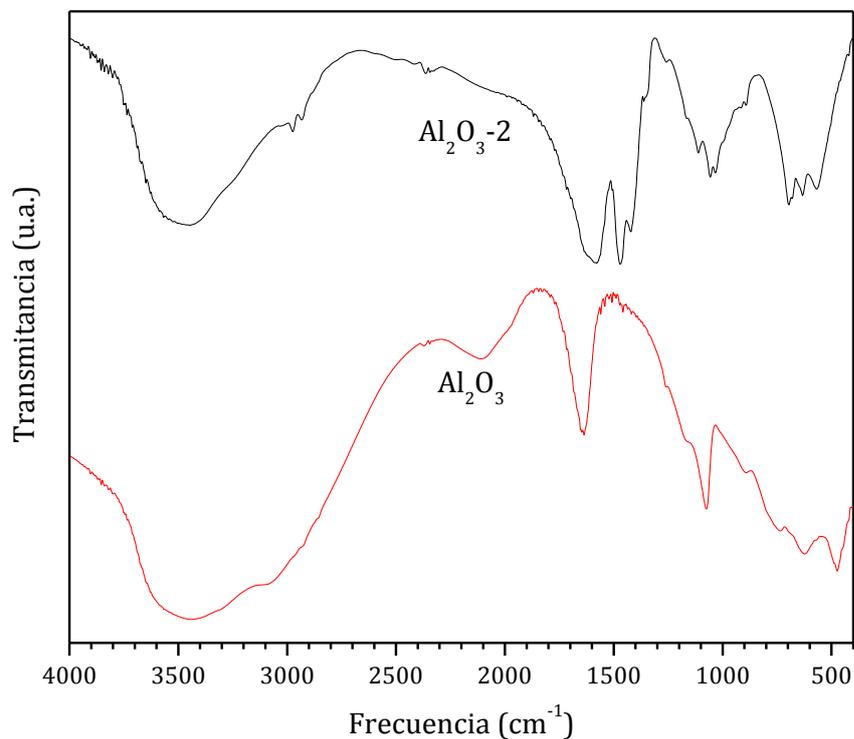


Figura III-53. Espectros FT-IR de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2}$

En la **Figura III-54** se muestran los espectros FT-IR obtenidos para PMo, Al_2O_3 y los HPAs incluidos en alúmina, donde puede verse que las bandas características de la estructura

Keggin del HPA (las cuales se marcaron en la figura con líneas verticales) no se observan en estos materiales, lo cual puede deberse al solapamiento con las bandas del soporte o a la desestabilización de la estructura del HPA, lo cual se analizará más adelante.

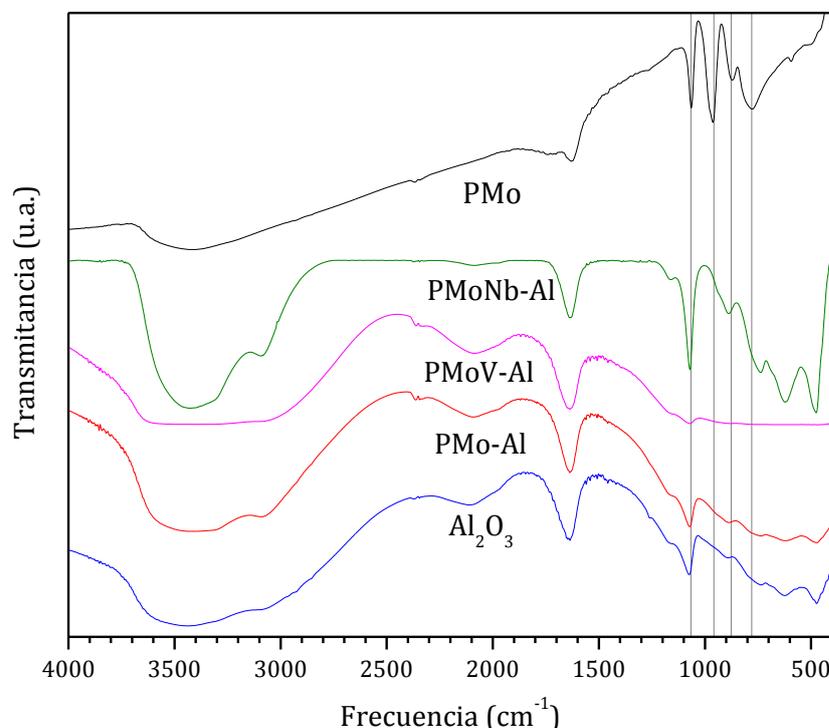


Figura III-54. Espectros FT-IR de PMo, Al_2O_3 y HPAs incluidos en alúmina

3.1.3. Difracción de rayos X

En la **Figura III-55** se muestran los espectros XRD obtenidos para Al_2O_3 y Al_2O_3 -2. Pueden observarse en el difractograma de Al_2O_3 las bandas de difracción correspondientes a la estructura de la bohemita alrededor de 15, 30, 40 y 50 de 2θ [3,9], y en cambio se ve que Al_2O_3 -2 posee una estructura principalmente amorfa.

En la **Figura III-56** se muestran los difractogramas XRD obtenidos para PMo, PMo-Al, PMoNb-Al y Al_2O_3 . Puede observarse que al incluir el HPA en el soporte, las bandas de difracción características de la estructura Keggin (en los intervalos 7-10, 17-23 y 26-30 de 2θ) no se pueden apreciar ya que quedan solapadas por las bandas del soporte, lo cual es un indicativo de una correcta dispersión de la fase activa en los catalizadores.

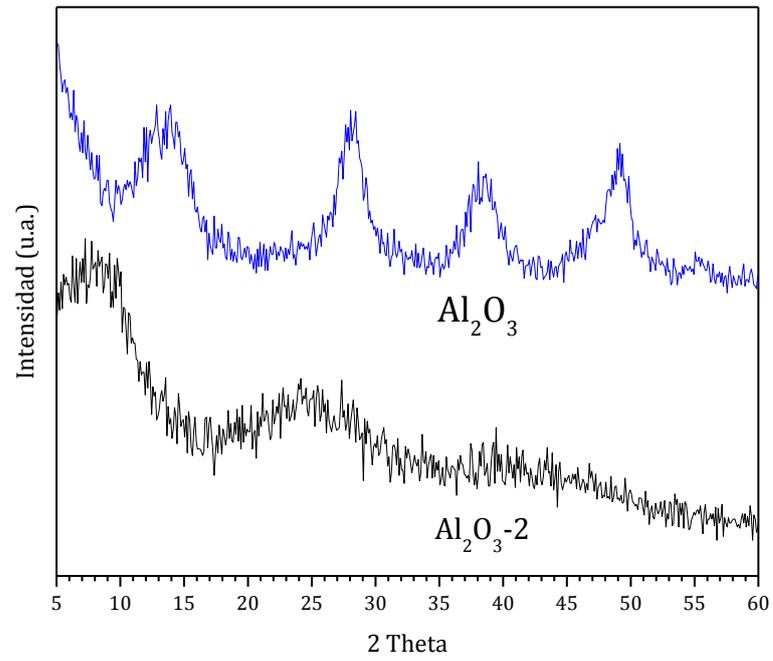


Figura III-55. Difractogramas XRD de Al_2O_3 y Al_2O_3-2

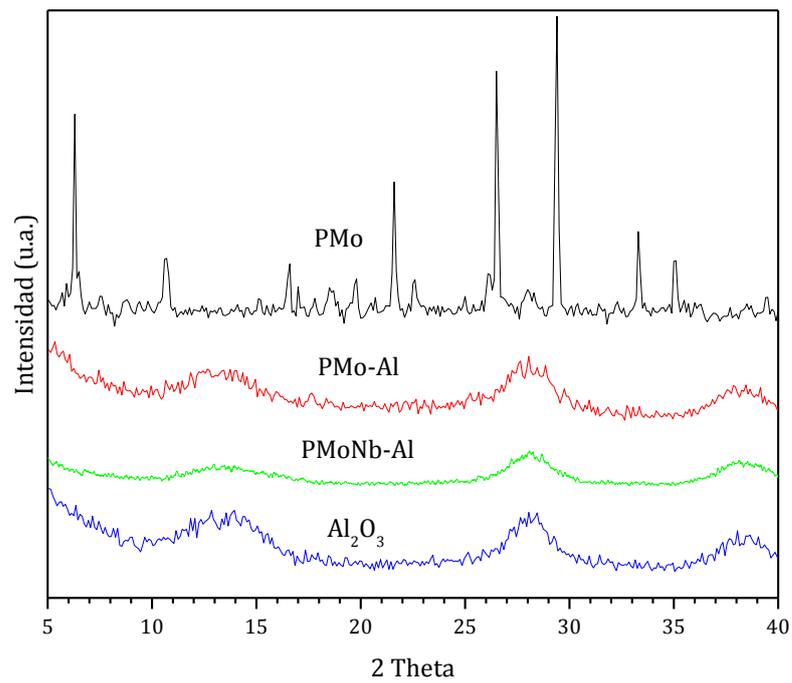


Figura III-56. Difractogramas XRD PMo, PMo-Al, PMoNb-Al y Al_2O_3

3.1.4. Titulación potenciométrica

En la **Figura III-57** se graficaron las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para Al_2O_3 , PMo-Al, PMoNb-Al y SiO_2 . Puede observarse que PMo-Al y PMoNb-Al poseen una acidez bastante baja, y de hecho menor a la del soporte puro: $E_i = 194,5$ mV para Al_2O_3 , 86 mV para PMo-Al y 74 mV para PMoNb-Al. Esto se debe a que la fase activa no es estable en este soporte, pues la interacción de los protones de la alúmina con el HPA desestabiliza la estructura primaria Keggin del mismo, tal como explican Damyanova y col. en su trabajo [10], donde mencionan que al emplear para los catalizadores un soporte de una acidez más elevada que la sílice [11] (puede observarse en la **Figura III-57** que Al_2O_3 posee casi el doble de acidez que SiO_2) la interacción del HPA con el soporte aumenta, pero puede ocasionarse una desestabilización de la fase activa, con la consecuente pérdida de su estructura. Esto es debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos libres que posee la bohemitita (**Figura III-58**), los cuales interaccionan con el HPA generando su depolimerización parcial hacia la especie $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, o su descomposición total hasta las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y PO_4^{3-} [12–14].

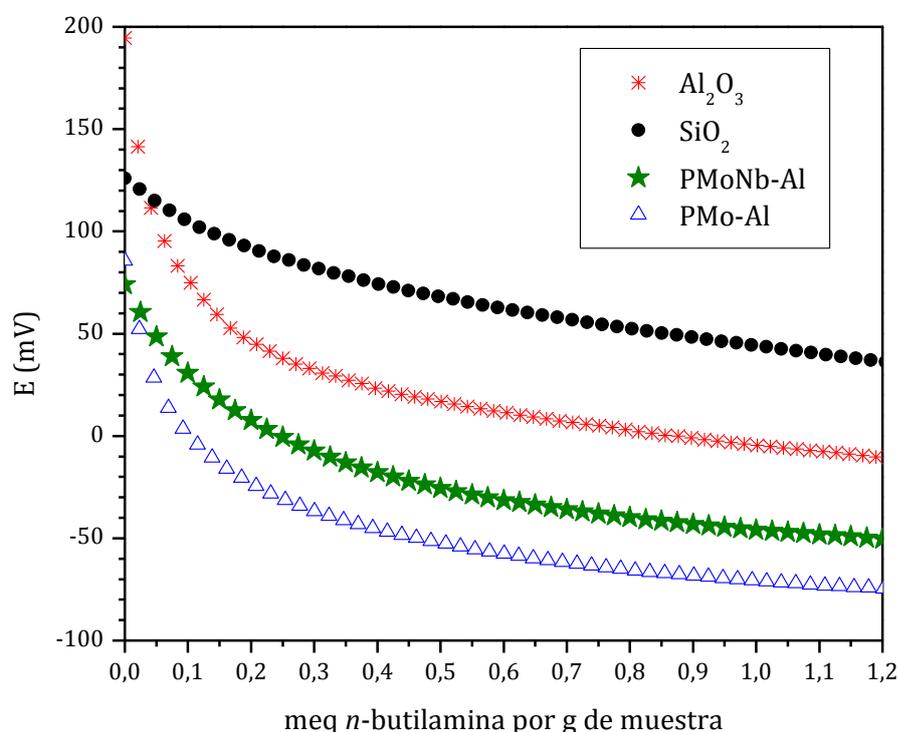


Figura III-57. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para la Al_2O_3 , PMo-Al y PMoNb-Al

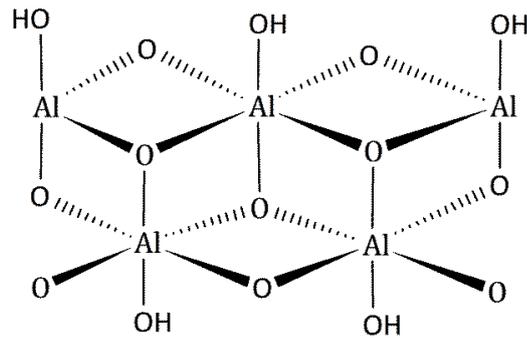


Figura III-58. Representación de la estructura química de la bohemita

3.1.5. Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura III-59** se muestran las micrográficas SEM obtenidas para Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2}$, donde puede observarse que ambos materiales presentan una morfología similar.

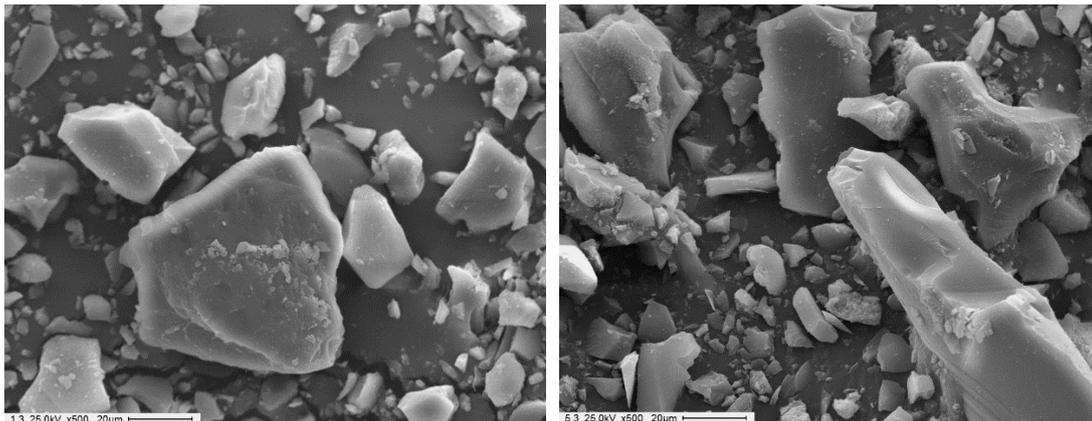


Figura III-59. Micrográficas SEM x500 de Al_2O_3 (izquierda) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ (derecha)

En la **Figura III-60** se muestran las micrográficas SEM obtenidas para Al_2O_3 y los HPAs incluidos en alúmina. En todos los casos se observa una estructura irregular, propia de la alúmina sintetizada por el método Sol-Gel [15]. Particularmente, se observó en el análisis de FT-IR (**Figura III-54**) y XRD (**Figura III-56**) que la estructura de estos materiales se corresponde con la de la bohemita, la cual puede adoptar una gran variedad de formas dependiendo de las condiciones en las que fue sintetizada, tales como el pH y la temperatura [16,17].

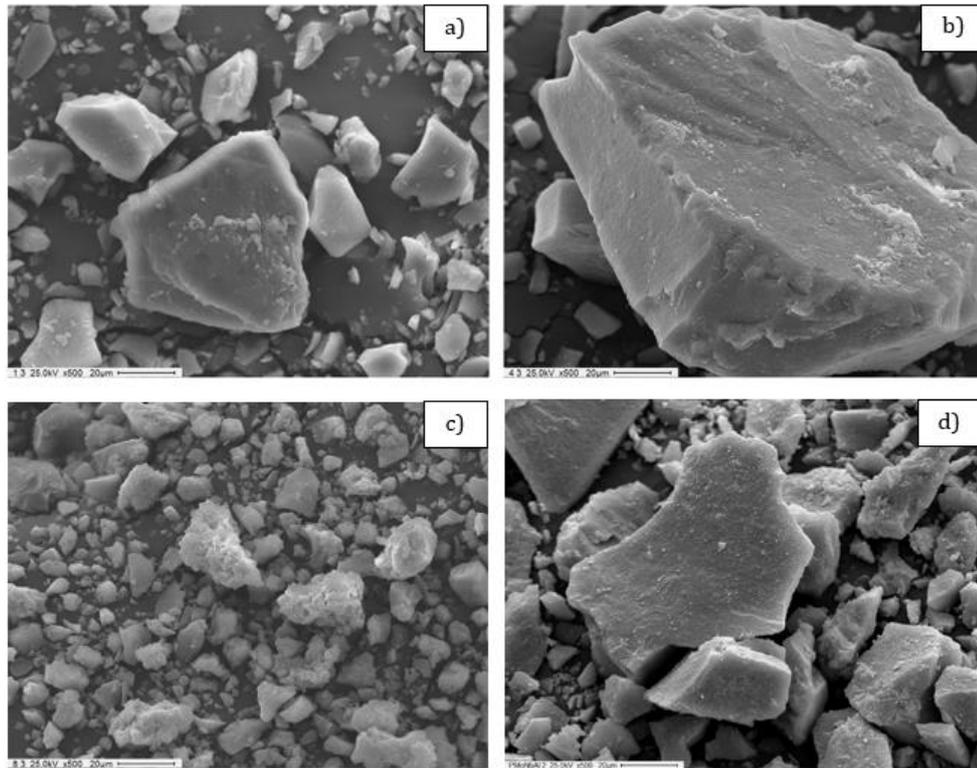


Figura III-60. Micrograffías SEM x500 de: a) Al_2O_3 , b) PMo-Al, c) PMoV-Al y d) PMoNb-Al

3.1.6. Microscopía electrónica de transmisión

A continuación, se muestran las micrograffías TEM obtenidas para Al_2O_3 y los HPAs incluidos en alúmina. En todos los casos se observa la estructura irregular propia de la alúmina sintetizada por el método Sol-Gel, tal como se observó por SEM [16,17]. Además, se observa en todas las micrograffías TEM zonas oscuras que hacen referencia a una elevada densidad de partículas, lo cual muestra que en estos materiales se forman aglomerados.

En la **Figura III-61** se muestran las micrograffías TEM obtenidas para Al_2O_3 . En la micrograffía de la izquierda pueden apreciarse la formación de aglomerados de partículas de un tamaño aproximado de 0,3-0,5 μm .

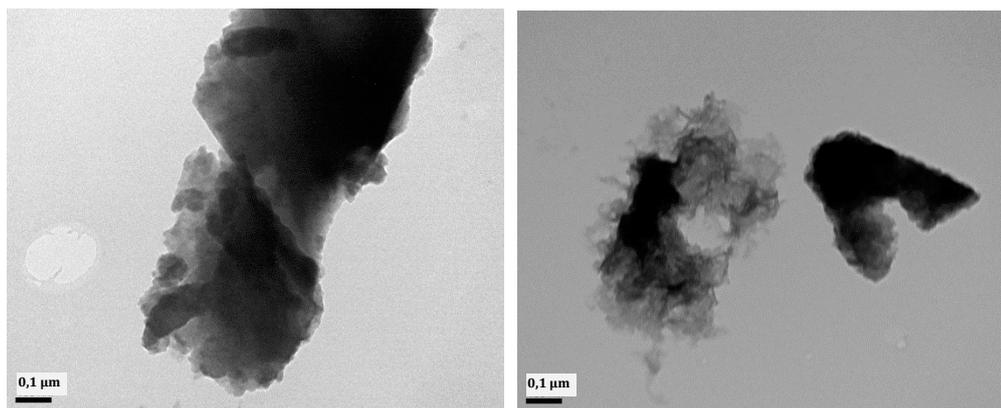


Figura III-61. Micrografías TEM de Al_2O_3

En la **Figura III-62** se muestra a la izquierda la micrografía TEM del catalizador PMo-Al, y a la derecha la micrografía TEM de PMoV-Al. En ambos materiales puede apreciarse la aglomeración de nanopartículas alargadas en forma de hilos o agujas, que es una de las estructuras conocidas que suele adoptar la bohemita [16], que dan lugar a aglomerados de partículas de mayor tamaño, siendo los aglomerados de PMo-Al de un tamaño aproximado de $0,8 \mu\text{m}$ y los de PMoV-Al, más pequeñas, de $0,4 \mu\text{m}$ aproximadamente.

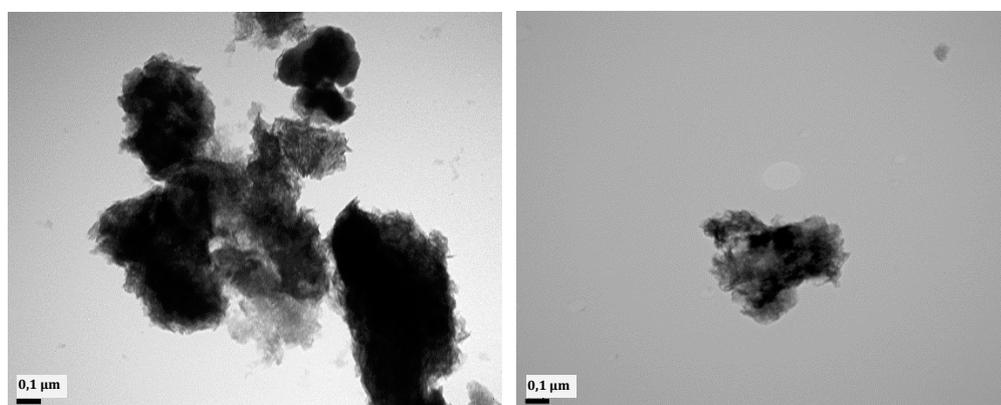


Figura III-62. Micrografías TEM de PMo-Al (izquierda) y PMoV-Al (derecha)

En la **Figura III-63** se muestran las micrografías TEM obtenidas para PMoNb-Al. Nuevamente se observan las nanopartículas de bohemita de forma alargada como hilos o agujas, y que las mismas se aglomeran para dar lugar a partículas densas y de tamaño mayor a $1 \mu\text{m}$.

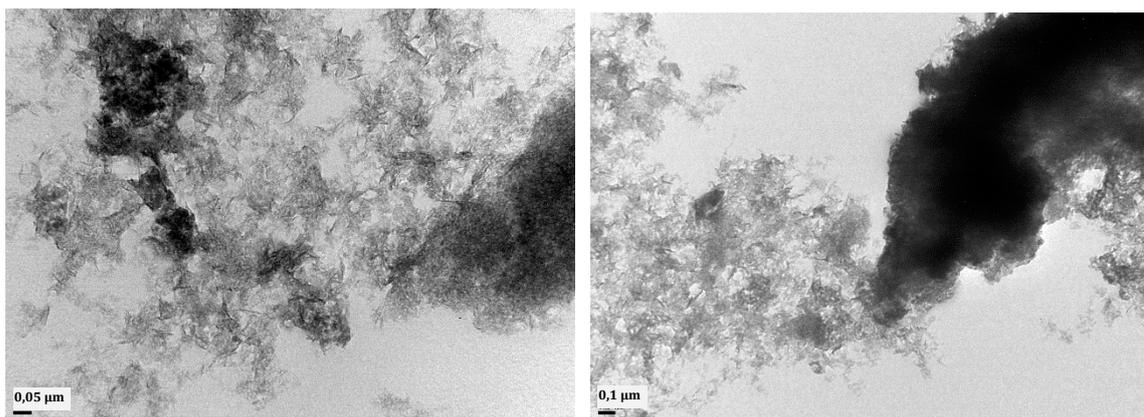


Figura III-63. Micrográficas TEM de PMoNb-Al

3.1.7. Propiedades texturales

En la **Figura III-64** se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas para Al_2O_3 , PMo-Al y PMoNb-Al, donde puede observarse que los tres sólidos presentan isotermas de tipo IV (típica de los sólidos mesoporosos) y un ciclo de histéresis tipo H2, que es lo habitual para estos materiales [18,19].

En la **Tabla III-17** se tabularon las propiedades texturales medidas en los materiales sintetizados a base de alúmina. Puede verse que, en estos materiales, a diferencia del caso de los materiales silíceos (**Tabla III-9**), cuando se incorpora el HPA en la estructura de los sólidos el área superficial específica S_{BET} aumenta, así como también el volumen y tamaño de los poros. Esto puede deberse a la desestabilización que provoca la alúmina en la estructura Keggin del HPA [10,12,13], que puede llevar a la formación de especies lacunares. Por otro lado, los geles de alúmina pueden sufrir *swelling* (expansión) debido a que, al cambiar la composición del líquido con el agregado del HPA y la consiguiente formación de nuevos enlaces mediante reacciones de condensación y puentes de hidrógeno, las moléculas de agua pueden introducirse dentro de la estructura generando la expansión [1].

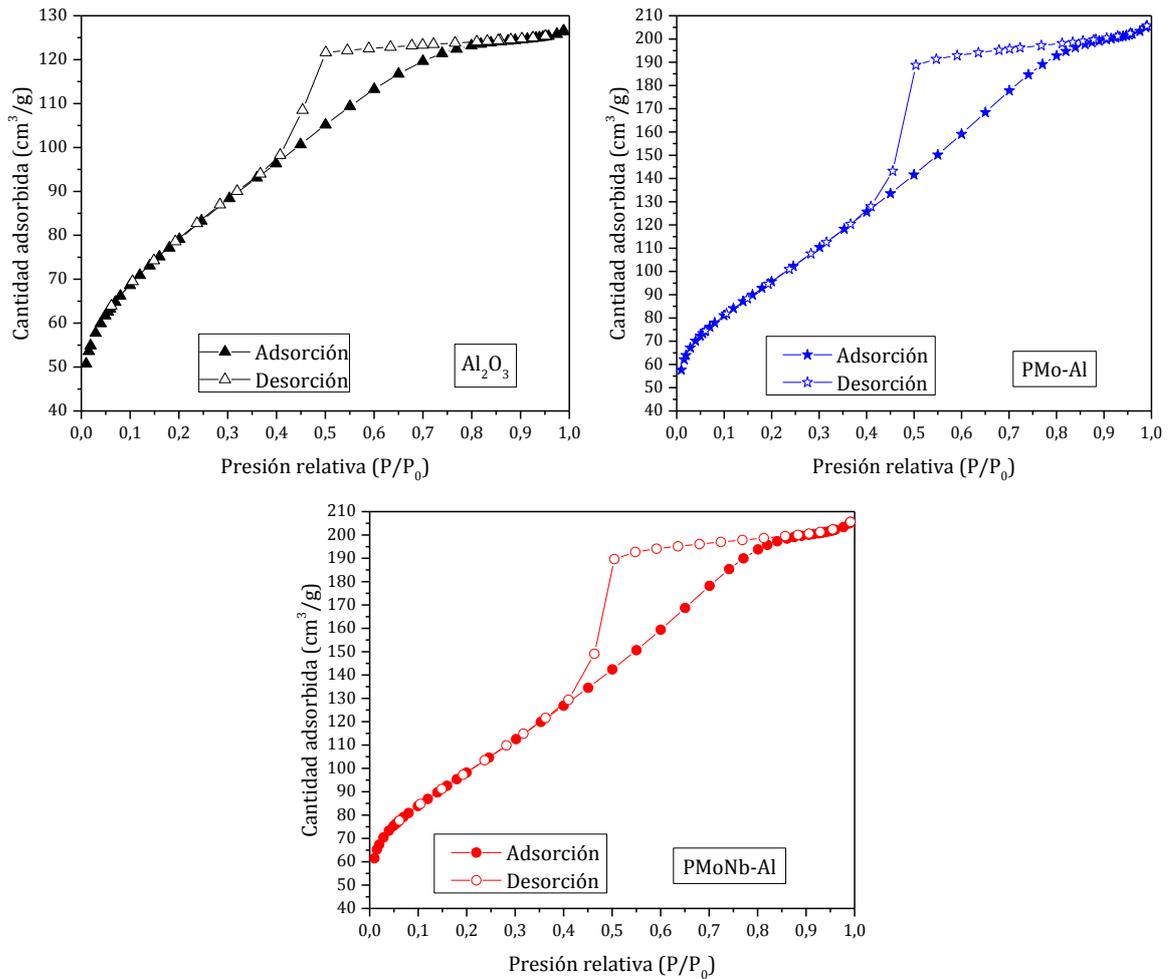


Figura III-64. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para Al₂O₃, PMo-Al y PMoNb-Al

Tabla III-17. Propiedades texturales de Al₂O₃, PMo-Al y PMoNb-Al

Catalizador	Área superficial S _{BET} (m ² /g)	Volumen poral (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Al ₂ O ₃	280	0,19	27,9
PMo-Al	339	0,32	37,4
PMoNb-Al	347	0,32	36,5

3.2. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en alúmina

A continuación, se analiza la actividad catalítica de los HPAs incluidos en alúmina. Estas reacciones fueron descritas en la **Sección II - 3.4.3**. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

En la **Tabla III-18** se detallan los resultados obtenidos utilizando alúmina pura y los HPAs incluidos en alúmina. También se testeó un segundo ciclo de reacción utilizando PMo-Al recuperado del medio de reacción.

Puede observarse que la alúmina, a diferencia de la sílice, tiene una ligera actividad catalítica en la reacción de oxidación. Al utilizar PMo-Al como catalizador, la conversión es 73,8% a las 2 h luego de iniciada la reacción, pero prácticamente se detiene en ese punto, lo cual se adjudica a la baja estabilidad de la estructura primaria Keggin del HPA en la matriz de alúmina, es decir la fase activa se desestabiliza en gran medida en este soporte. Un comportamiento similar se ve cuando se emplea como catalizador PMoV-Al, pero en este caso sólo se consiguió un 50,0% de conversión, lo cual puede deberse a que PMoV se desestabiliza más rápido que otros HPAs en este soporte (se sabe que este HPA se desestabiliza en soportes de acidez elevada [20]). Por último, empleando PMoNb-Al también se observa que a las 2 h de iniciada la reacción, la misma prácticamente se detiene, pero en este punto la conversión fue mayor que con los otros catalizadores (90,4%) y a las 5 h de iniciada la reacción se llega a una conversión del 100%. Para mayor claridad, estos resultados se volcaron en la **Figura III-65**.

Tabla III-18. Oxidación de DFS a DFSO utilizando los catalizadores incluidos en alúmina^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
Al ₂ O ₃	1	1,8	83,3
	2	4,1	85,4
	3	6,6	84,8
	4	9,0	83,3
	24	82,1	64,5
PMo-Al	1	62,7	92,7
	2	73,8	91,6
	3	76,3	91,2
	4	77,1	91,4
	24	75,9	91,8
PMoV-Al	1	40,5	96,3
	2	51,0	96,6
	3	48,0	95,2
	4	52,0	95,6
PMoNb-Al	1	76,2	91,4
	2	90,4	87,0
	3	91,2	85,6
	4	96,0	80,6
	5	100	73,5
	6	100 ^c	n.m. ^c
	7	100 ^c	n.m. ^c
	24	100	58,6

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

^c No medido

Con respecto a la selectividad de las reacciones hacia el DFSO (el primer producto en obtenerse, el cual luego si la reacción continua se oxida a difenil sulfona), puede observarse, tal como se esperaba, que los catalizadores más selectivos hacia el DFSO son los que dieron menores valores de conversión, es decir los menos activos. Entonces, a las 2 h de iniciada la reacción con PMoV-Al como catalizador se llegó a una conversión de 51,0% y a una selectividad de 96,6%; mientras que con PMo-Al como catalizador la conversión a este tiempo fue de 73,8% y la selectividad hacia el DFSO fue 91,6%; y por último cuando se usó

PMoNb-Al como catalizador los valores obtenidos de conversión y selectividad hacia el sulfóxido fueron de 90,4% y 87,0%, respectivamente.

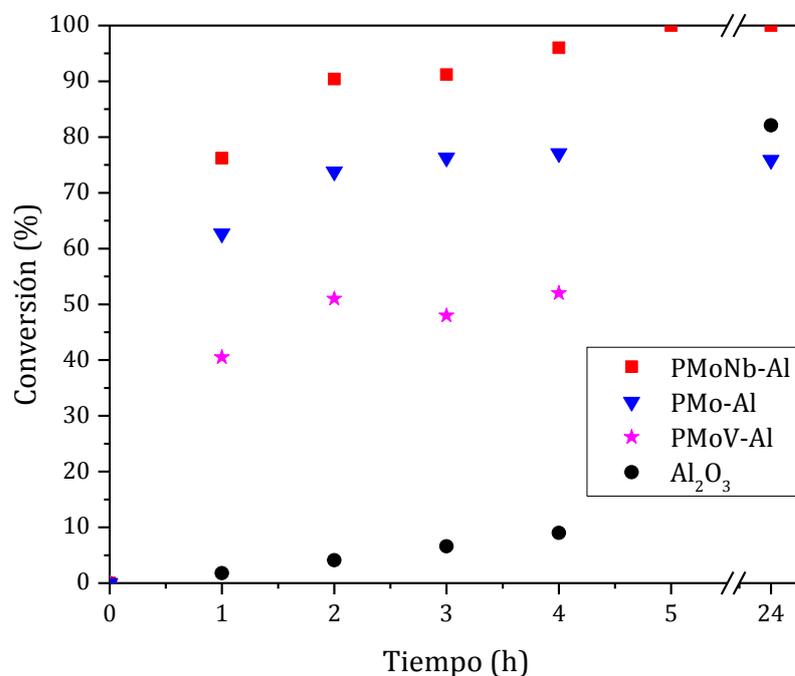


Figura III-65. Conversión de DFS empleando Al₂O₃ y los HPAs incluidos en alúmina

A continuación, se analizó si el agregado paulatino del agente oxidante mejora el rendimiento de la reacción, ya que una de las causas de que la conversión de DFS se detenga luego de las 2 h de reacción, podría ser debido a que la alúmina favorece la descomposición del agente oxidante. Los resultados se muestran en la **Tabla III-19**.

Tabla III-19. Oxidación de DFS a DFSO utilizando P_{Mo}-Al como catalizador y agregando el H₂O₂ en porciones^a

Cantidad y modo de agregado del H ₂ O ₂	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
1,5 mmol de H ₂ O ₂ en una porción	1	62,7	92,7
	2	73,8	91,6
	3	76,3	91,2
	4	77,1	91,4
	24	75,9	91,8
1,5 mmol de H ₂ O ₂ en 4 porciones	1	21,5	98,6
	2	47,7	96,4
	3	70,3	94,7
	4	87,0	89,5
	5	90,4	89,4
	6	91,4	88,4
3 mmol de H ₂ O ₂ en 4 porciones	1	36,1	98,0
	2	63,8	94,5
	3	84,2	89,2
	4	96,3	80,1
	5	98,5	77,4
	6	99,2	74,9

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 25 °C^b Medido por CG

Puede observarse en la **Tabla III-19** y en la **Figura III-66** que el agregado paulatino del peróxido de hidrógeno mejora el rendimiento de la reacción. Esto puede deberse, como se mencionó anteriormente, a que el catalizador favorece la descomposición del agente oxidante antes de que pueda reaccionar con el sustrato, y por lo tanto el agregado paulatino del H₂O₂ y el uso de una mayor cantidad de este reactivo, permite que el mismo alcance a oxidar el sulfuro.

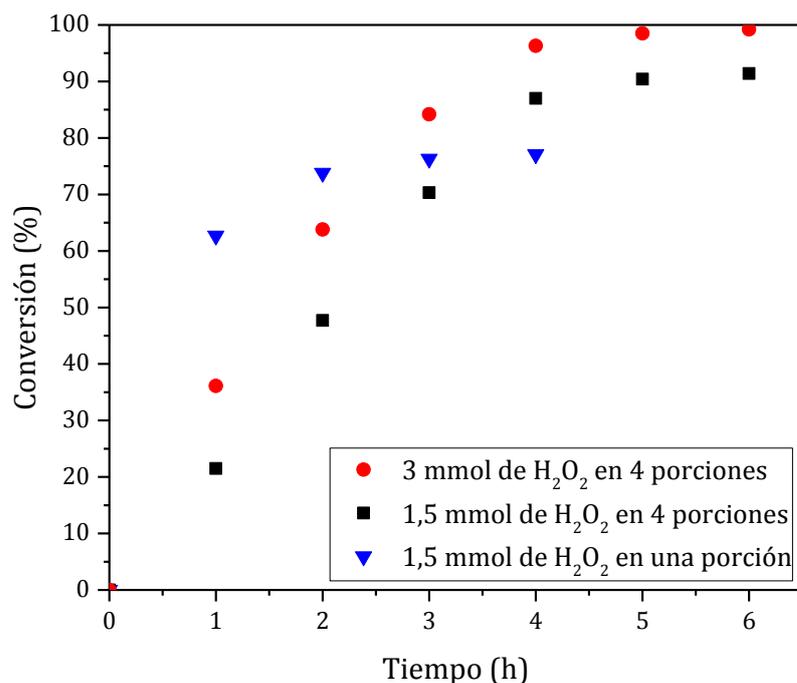


Figura III-66. Conversión de DFS a DFSO utilizando PMo-Al como catalizador y agregando el H₂O₂ en porciones

Los resultados obtenidos al emplear alúmina como soporte de los HPAs no fueron satisfactorios. Se observó que este soporte provoca una desestabilización en la estructura primaria del catalizador y esto, sumado a una aparente reacción entre la alúmina y el peróxido de hidrógeno que se emplea como agente oxidante en la oxidación del DFS, indica que la alúmina no es un soporte adecuado para realizar la inclusión de los HPAs.

Sin embargo, los HPAs incluidos en este soporte muestran una alta conversión del DFS al inicio de la reacción (mayor que los incluidos en sílice) por lo cual se decidió desarrollar mezclas de ambos materiales para obtener un soporte en el que los HPAs sean estables y la actividad del catalizador heterogéneo sea mayor que la de los materiales silíceos.

3.3. Bibliografía

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel science - The physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, Inc., Elsevier, 1990.
- [2] K. Nomiya, M. Miwa, Structural stability index of heteropoly- and isopoly-anions, *Polyhedron*. 3 (1984) 341–346.
- [3] D.N. Zambrano, M.O. Gosatti, L.M. Dufou, D.A. Serrano, M.M. Guraya, S. Perez-Catán, Nanostructure of gamma-alumina prepared by a modified Sol-Gel technique, *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Mater. Metall. Eng.* 10 (2016) 655–660.
- [4] V. Palermo, Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [5] M. Jafar Tafreshi, Z. Masoomi Khanghah, Infrared spectroscopy studies on Sol-Gel prepared alumina powders, *Medziagotyra*. 21 (2015) 28–31.
- [6] S. Musić, D. Dragčević, S. Popović, Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminum hydroxide, *Mater. Lett.* 40 (1999) 269–274.
- [7] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, L. Rajabi, S. Zinadini, A.A. Derakhshan, Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.* 401–402 (2012) 132–143.
- [8] B.E. Yoldas, Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (1973) 803–809.
- [9] S.P. Dubey, A.D. Dwivedi, M. Sillanpää, H. Lee, Y.N. Kwon, C. Lee, Adsorption of As(V) by boehmite and alumina of different morphologies prepared under hydrothermal conditions, *Chemosphere*. 169 (2017) 99–106.
- [10] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 183–197.
- [11] M. Trueba, S.P. Trasatti, γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3393–3403.
- [12] M.A. Castillo, P.G. Vazquez, M.N. Blanco, C. V. Caceres, Adsorption studies and species

- characterization in catalysts obtained from aqueous solutions or phosphomolybdic acid and γ -alumina., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3239–3246.
- [13] P.G. Vázquez, M.N. Blanco, C. V. Cáceres, Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid, *Catal. Letters.* 60 (1999) 205–215.
- [14] P. Villabrille, G. Romanelli, N. Quaranta, P. Vázquez, An efficient catalytic route for the preparation of silyl ethers using alumina-supported heteropolyoxometalates, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 379–386.
- [15] M. Wannaborworn, P. Praserttham, B. Jongsomjit, A comparative study of solvothermal and Sol-Gel-derived nanocrystalline alumina catalysts for ethanol dehydration, *J. Nanomater.* 2015 (2015).
- [16] R.W.N.D. Filho, G. De Araujo Rocha, C.R. Montes, A.C. Vieira-Coelho, Synthesis and characterization of boehmites obtained from gibbsite in presence of different environments, *Mater. Res.* 19 (2016) 659–668.
- [17] P.P. Nampi, P. Moothetty, W. Wunderlich, F.J. Berry, M. Mortimer, N.J. Creamer, K.G. Warrier, High-surface-area alumina-silica nanocatalysts prepared by a hybrid Sol-Gel route using a boehmite precursor, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 4047–4052.
- [18] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 630–619.
- [19] D. Quattrini, D. Serrano, S. Perez Catán, Modifications in the microstructure of alumina porous materials by hydrothermal treatment, *Granul. Matter.* 3 (2001) 125–130.
- [20] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So, Models for heteropoly blues. Degrees of valence trapping in vanadium(IV)- and molybdenum(V)-substituted Keggin anions, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 417–421.

4. Materiales mixtos de sílice y alúmina

4.1. Caracterización de los soportes mixtos sílice-alúmina y heteropoliácidos incluidos en los soportes mixtos sílice-alúmina

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas que fueron utilizadas para realizar la caracterización de los materiales mixtos de sílice y alúmina sintetizados.

4.1.1. Fotografías digitales

A continuación se muestran las fotografías digitales obtenidas para los materiales mixtos de sílice y alúmina sintetizados, ya molidos. Con respecto a los soportes sin HPA, SiAl-1 se preparó utilizando igual cantidad de sílice y alúmina (en mmoles), y los otros tres soportes se sintetizaron empleando la proporción sílice-alúmina 4:1. En la preparación de SiAl-4 se emplearon los precursores de ambos óxidos (TEOS y TSBAl) y en cambio, en la síntesis de SiAl-4-II se usó TEOS y Al_2O_3 que había sido sintetizada previamente (**Sección II - 1.4.3**), por último y de modo análogo, en la síntesis de SiAl-4-III se emplearon TSBAl y SiO_2 preparada con anterioridad (**Sección II - 1.4.3**).

Los cuatro soportes mixtos sintetizados son polvos blancos que no presentan diferencias de aspecto a simple vista, por lo cual se muestra a modo de ejemplo en la **Figura III-67** la fotografía digital de SiAl-4 junto a las fotografías de los materiales con los HPAs incluidos en este soporte. Puede observarse que al incluir los HPAs el material pasa de ser blanco a levemente amarillo para el caso de PMo-SiAl-4, naranja suave para PMoV-SiAl-4 y azul claro para PMoNb-SiAl-4; es decir, en todos los casos se aprecia la tonalidad correspondiente al HPA que se incluyó.



Figura III-67. Fotografías digitales de a) SiAl-4, b) PMo-SiAl-4, c) PMoV-SiAl-4 y d) PMoNb-SiAl-4

En la **Figura III-68** se muestran las fotografías digitales del PMo incluido en los tres soportes mixtos de sílice y alúmina que fueron preparados empleando la proporción sílice-alúmina 4:1 (**Sección II - 1.7**). PMo-SiAl-4 se sintetizó empleando los precursores de ambos óxidos (TEOS y TSBAl), en cambio en la preparación de PMo-SiAl-4-II se usó TEOS y Al_2O_3 que había sido sintetizada previamente, y de modo análogo en la síntesis de PMo-SiAl-4-III se emplearon TSBAl y SiO_2 preparada con anterioridad. En los sólidos que fueron sintetizados empleando un óxido sintetizado previamente, seguramente suceda que este óxido (Al_2O_3 en el caso de SiAl-4-II y SiO_2 en el caso de SiAl-4-III) resulta recubierto por el otro óxido que se va formando a partir de su precursor (TEOS en el caso de SiAl-4-II y TSBAl en el caso de SiAl-4-III).

Puede observarse en la fotografía central, correspondiente a PMo-SiAl-4-II, que el material posee una coloración verdosa lo cual se atribuye a la reducción parcial del Mo^{6+} a Mo^{5+} , y consiguientemente se mezclan los colores amarillo (PMo con Mo^{6+}) y azul (PMo con Mo^{5+}) generando la tonalidad verde del material. El hecho de que PMo-SiAl-4-II posea esta coloración verdosa indica que la estructura primaria Keggin se mantiene por lo cual se puede

apreciar este cromóforo, y esto seguramente se debe a que el PMo pudo incluirse dentro de la estructura de la sílice y de esta manera mantenerse estable [1].



Figura III-68. Fotografías digitales de PMo-SiAl-4 (izquierda), PMo-SiAl-4-II (centro) y PMo-SiAl-4-III (derecha)

Por último, en la **Figura III-69** se muestran las fotografías digitales de todos los materiales en los que se ha incluido PMoNb que son sílice, alúmina y dos materiales mixtos de sílice y alúmina que fueron sintetizados a partir de los precursores TEOS y TSBAl, empleando para PMoNb-SiAl-1 una relación de TEOS y TSBAl de 1:1 y para PMoNb-SiAl-4 una relación de 4:1 (TEOS:TSBAl). Se observa en esta figura que cuando se incluye el PMoNb en sílice el material resultante es color verde, es decir, se mantiene la coloración propia del HPA; en cambio al incluirlo en alúmina se pierde completamente la coloración del PMoNb y el material resultante es color blanco, probablemente debido a la pérdida de la estructura Keggin del HPA como se mencionó anteriormente en la **Sección III - 3.1**. Al incluir el HPA en los materiales mixtos, se observa que los sólidos resultantes son color celeste, siendo esta coloración más intensa en PMoNb-SiAl-4, lo cual se atribuye a que la estructura Keggin se estabiliza a medida que aumenta la proporción de sílice en el soporte empleado [2].



Figura III-69. Fotografías digitales de a) PMoNb-Si, b) PMoNb-Al, c) PMoNb-SiAl-1 y d) PMoNb-SiAl-4

4.1.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la **Figura III-70** se graficaron juntos los espectros FT-IR obtenidos para los soportes sintetizados (sin HPA), en donde puede observarse que todos los soportes mixtos de sílice y alúmina presentan las bandas correspondientes a ambos materiales: ν O-H $3300-3500\text{ cm}^{-1}$, δ H₂O 1635 cm^{-1} , δ O-H 1070 cm^{-1} , y las bandas en la zona de baja frecuencia que corresponden a enlaces con Si o Al: O-Si-O a 797 cm^{-1} y 453 cm^{-1} , Si-OH a 957 cm^{-1} , ν Al-O a 474 , 625 y 737 cm^{-1} [3-5]. Se puede apreciar en los espectros de los diferentes materiales mixtos la predominancia de las bandas de la sílice, excepto en el caso de SiAl-1 en el que se llegan a ver las bandas en las zonas de 1640 y 2080 cm^{-1} que provienen de la estructura de la bohemita, lo cual nos lleva a pensar que como el TSBAI se hidroliza a una velocidad mucho mayor que el TEOS, primero se forma Al₂O₃ que luego es rodeada de SiO₂.

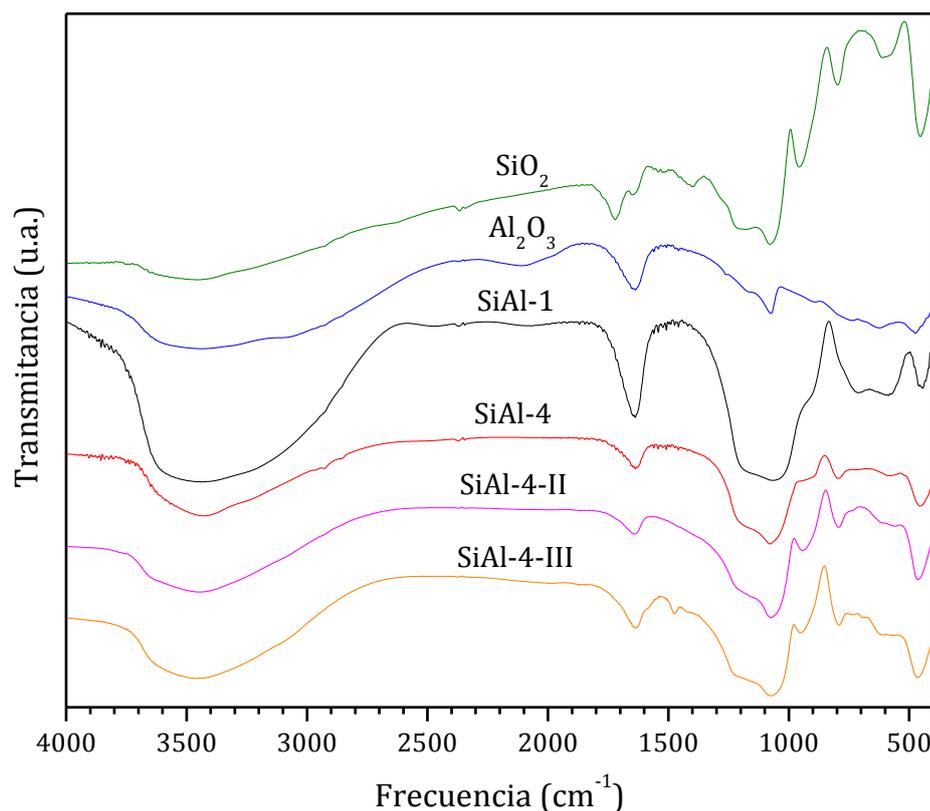


Figura III-70. Espectros FT-IR obtenidos para los soportes sintetizados

En la **Figura III-71** se muestran los espectros FT-IR de los HPAs incluidos en los soportes mixtos junto con los espectros de sus respectivos soportes sin HPA, donde puede apreciarse que todos estos materiales presentan sólo las bandas correspondientes al soporte, sin observarse ninguna señal de la fase activa. Estos resultados, tal como los obtenidos para los materiales donde el HPA se incluyó en sílice y alúmina pura, confirman una alta dispersión del HPA dentro de la estructura del soporte. Cabe aclarar que en los espectros obtenidos para PMoNb-Si-1 y PMoNb-Si-4 se aprecia que sucedió una saturación al realizar las medidas lo cual llevó a que se formen dos mesetas debido probablemente a la baja dilución que tenían las muestras en el momento de realizarse las medidas.

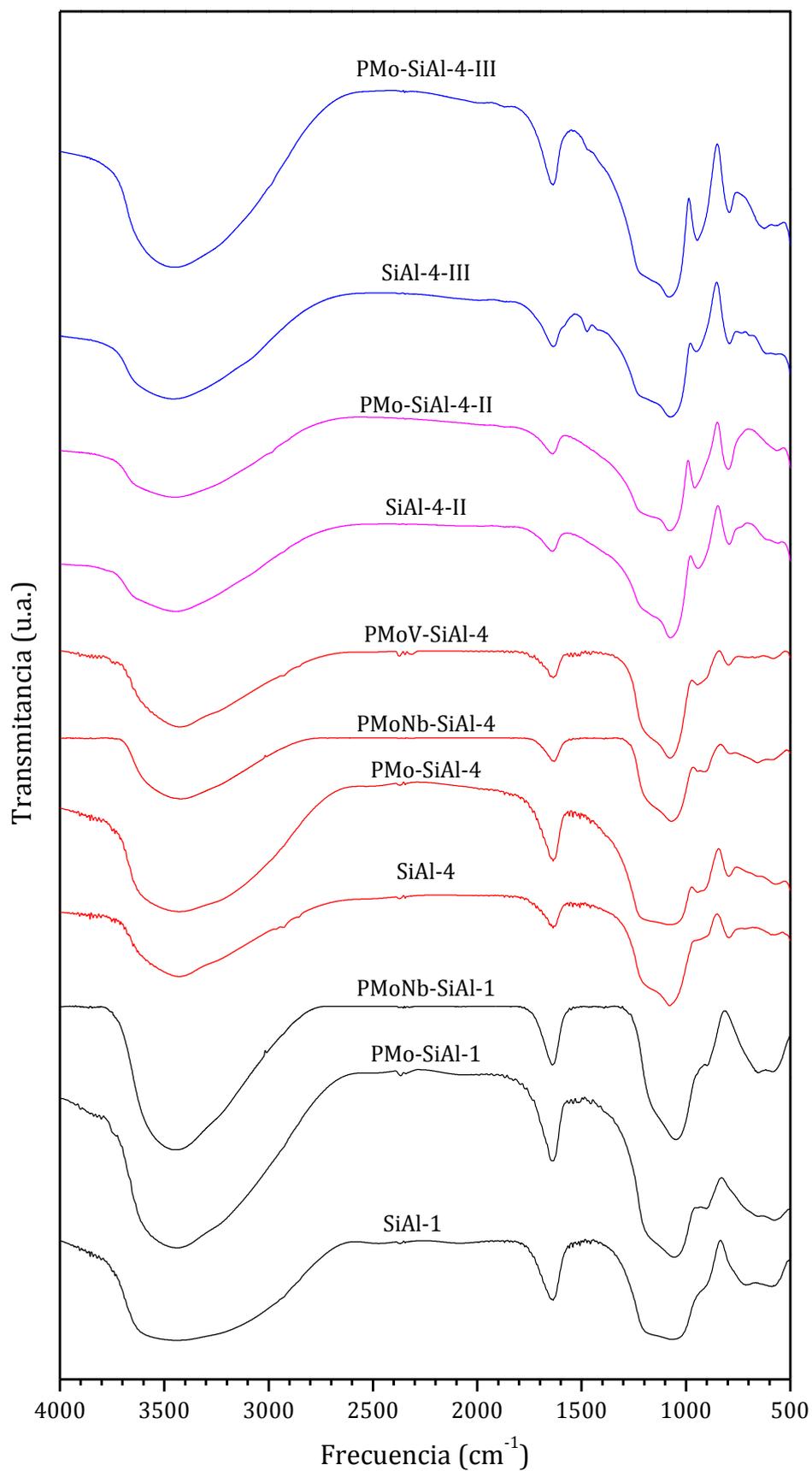


Figura III-71. Espectros FT-IR obtenidos para los soportes mixtos de sílice y alúmina, y para los HPAs incluidos en estos soportes

4.1.3. Difracción de rayos X

En la **Figura III-72** se graficaron los difractogramas XRD obtenidos para los soportes sintetizados sin fase activa. Puede observarse que los materiales mixtos presentan las bandas de difracción tanto de sílice como de alúmina, pero predominando las bandas anchas correspondientes a la sílice amorfa [6], las cuales solapan a las señales más angostas de la estructura de la bohemita [7]. Particularmente, en los materiales que fueron preparados empleando TEOS y TSBAl, SiAl-1 y SiAl-4, no se llegan a apreciar bandas características de la estructura de la bohemita, es decir que el material que se forma debe poseer una estructura amorfa similar a la de la sílice lo cual puede deberse, como se mencionó al analizar los espectros FT-IR, que primero se forma Al_2O_3 y sobre ésta se forma la SiO_2 . En cambio, en los soportes SiAl-4-II y SiAl-4-III, los cuales se prepararon a partir de un precursor y un óxido previamente sintetizado, se ven las bandas correspondientes a Al_2O_3 en las zonas de 30, 40 y 50 de 2θ [7,8], y las mismas son más notorias en SiAl-4-II, que fue preparado a partir de TEOS y Al_2O_3 . Esto indicaría que los soportes SiAl-4-II y SiAl-4-III se componen de una mezcla de fases bien definidas de sílice amorfa y bohemita, a diferencia de lo que sucede en los soportes SiAl-1 y SiAl-4 dónde ambas fases estarían muy mezcladas y por lo tanto el material final es mucho más homogéneo.

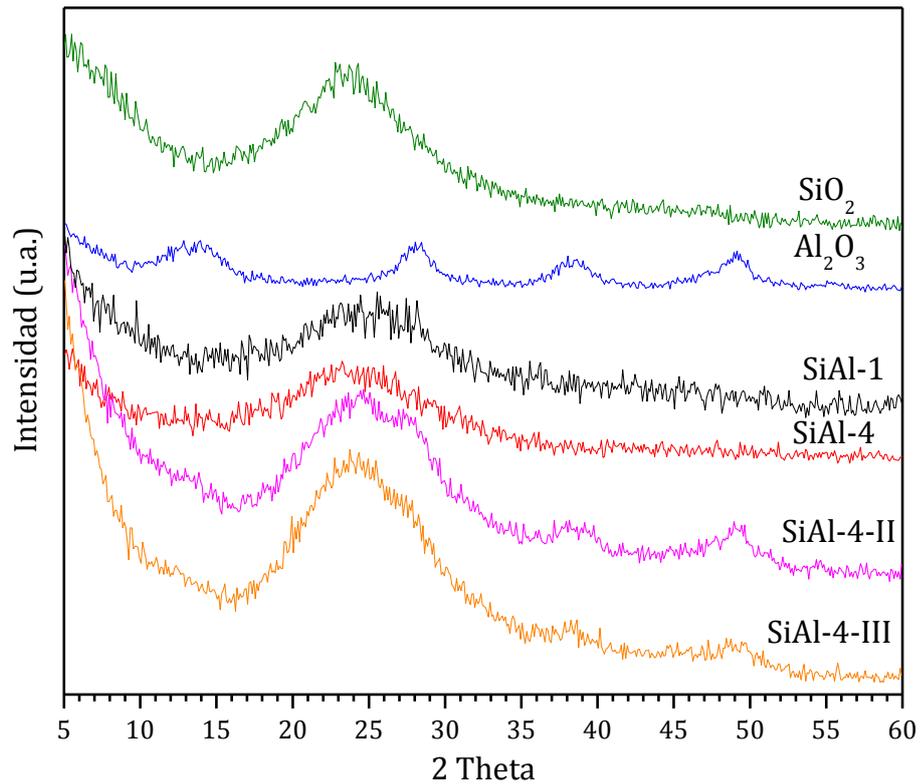


Figura III-72. Difractogramas XRD obtenidos para los soportes sintetizados

A continuación, se muestran en la **Figura III-73** los difractogramas XRD de los HPAs incluidos en los soportes mixtos junto con los espectros de sus respectivos soportes, donde puede apreciarse que todos estos materiales presentan sólo las bandas correspondientes al soporte, sin observarse ninguna señal de la fase activa, lo cual se atribuye a la alta dispersión del HPA dentro del soporte.

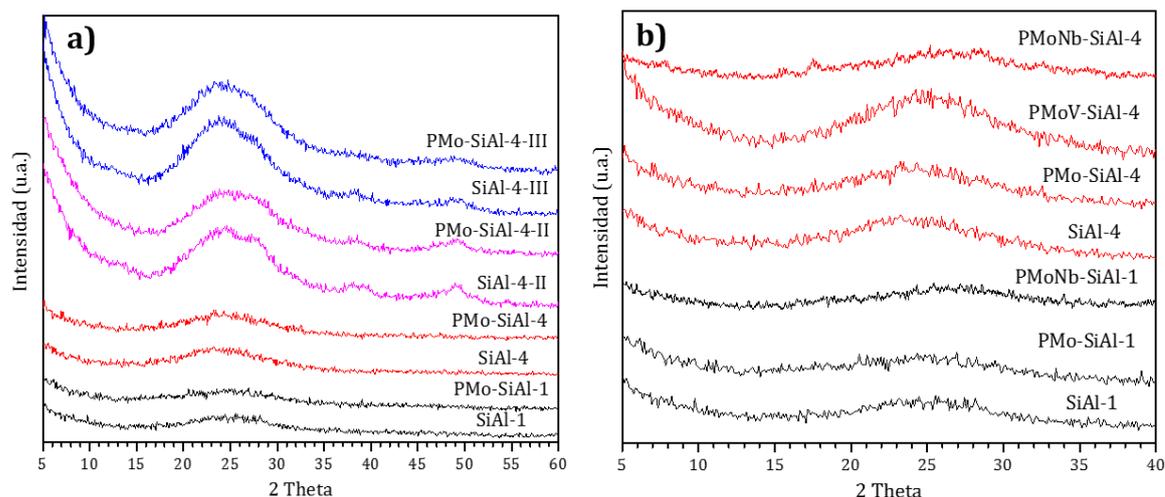


Figura III-73. a) Difractogramas XRD obtenidos para los soportes mixtos de sílice y alúmina y el PMo incluido en estos soportes. b) Difractogramas XRD de SiAl-1 y SiAl-4, y los HPAs incluidos en estos soportes

4.1.4. Titulación potenciométrica

En la **Figura III-74** se muestran las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los soportes sintetizados. Puede observarse que Al_2O_3 presenta una fuerza ácida mayor que SiO_2 , y que todos los soportes mixtos presentan una acidez mayor que la alúmina y la sílice puras. Esto es consistente con lo que sucede con otros materiales del grupo de los aluminosilicatos, que poseen sitios fuertemente ácidos debido al desequilibrio que genera el catión Al^{3+} al ingresar en el lugar del Si tetravalente; si para compensar la carga restante ingresa un protón, se genera un sitio ácido Brönsted muy fuerte [9], y si en cambio sucede que oxidrilos adyacentes condensan para liberar una molécula de agua, se generan sitios ácidos Al^{3+} y básicos O^{2-} de Lewis [10,11].

Continuando el análisis de la acidez de los materiales mixtos, se observa que el de menor acidez es SiAl-1 que es el que posee la mayor proporción de alúmina (se preparó utilizando una cantidad equimolar de TEOS y TSBAI) con un valor de $E_i = 295$ mV. En contraposición, la mayor acidez se ve en SiAl-4 (que fue sintetizado empleando un relación de 4:1 de los precursores: cuatro mmoles de TEOS cada un mmol de TSBAI) que posee un valor de $E_i = 354$ mV. Los soportes mixtos en los que se empleó un precursor y un óxido preparado previamente tienen acidez intermedia entre SiAl-1 y SiAl-4: para SiAl-4-II $E_i = 326,5$ mV y para SiAl-4-III $E_i = 349$ mV.

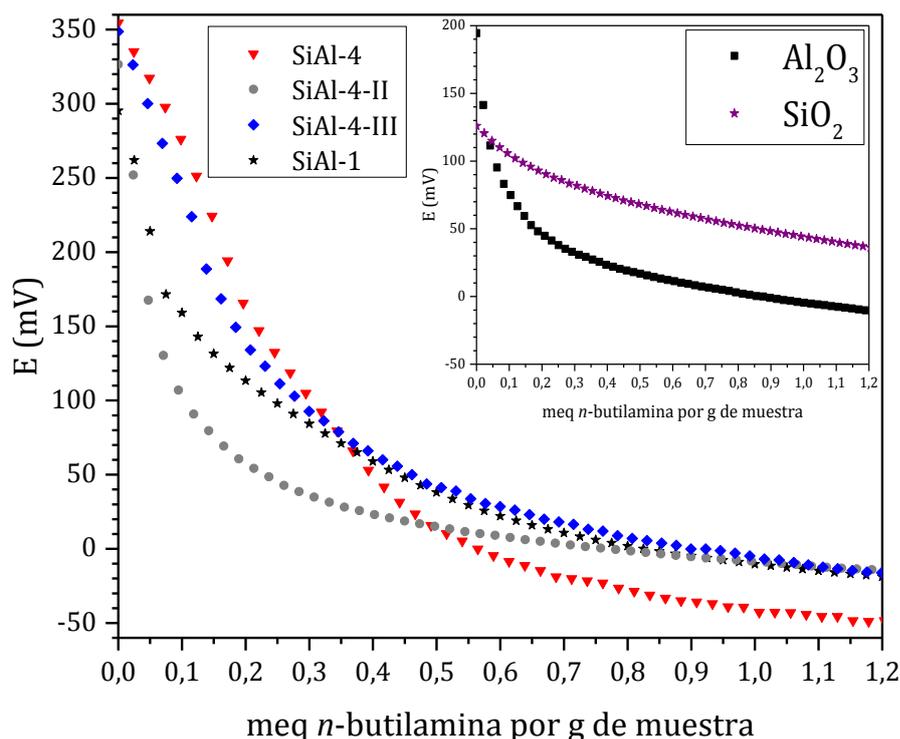


Figura III-74. Curvas de titulación potenciométrica de los soportes sintetizados

En la **Figura III-75** se graficaron las curvas de titulación obtenidas para los catalizadores con PMo incluido. Se observa que PMo-Al tiene una fuerza ácida menor que PMo-Si, lo cual se debe a la baja estabilidad del PMo en la alúmina [12] y que al utilizar mezclas de sílice y alúmina como soporte del PMo, la estabilidad del mismo aumenta con la proporción de sílice en el material y esto se refleja en el valor de la fuerza ácida [13], siendo entonces el material de menor acidez PMo-SiAl-1 ($E_i = 268,5$ mV), luego sigue PMo-SiAl-4-II ($E_i = 336,5$ mV), a continuación PMo-SiAl-4-III ($E_i = 386$ mV), y el catalizador más ácido de todos los sintetizados empleando al PMo como fase activa resulta ser PMo-SiAl-4 con un valor de $E_i = 403$ mV. Además, se observa en el área bajo la curva de PMo-SiAl-4 que éste posee también un cantidad de sitios ácidos mucho mayor a los otros catalizadores.

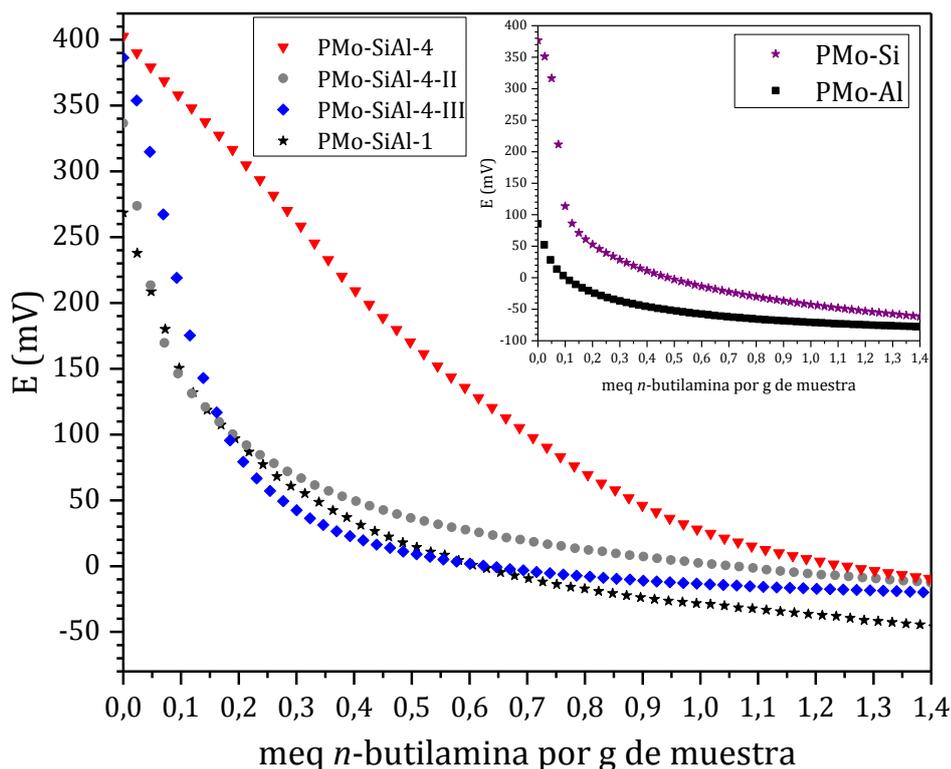


Figura III-75. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales con PMo incluido

En la **Figura III-76** se muestran las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los HPAs incluidos en los soportes mixtos. Puede observarse que al incluir PMoNb en el soporte mixto sintetizado con igual cantidad de TEOS y TSBAl, el catalizador resultante (PMoNb-SiAl-1) posee la acidez más baja de esta serie ($E_i = 185$ mV), que es casi 100 unidades menor que la acidez del catalizador PMo-SiAl-1, el cual posee al PMo incluido en este mismo soporte ($E_i = 268,5$ mV).

Continuando con el análisis de las curvas que se muestran en la **Figura III-76**, puede observarse que el catalizador PMoV-SiAl-4 es el que posee la mayor acidez de esta serie de materiales, con un valor de $E_i = 409$ mV el cual es levemente mayor que la acidez obtenida para PMo-SiAl-4 ($E_i = 403$ mV) y que para PMoNb-SiAl-4 ($E_i = 379$ mV).

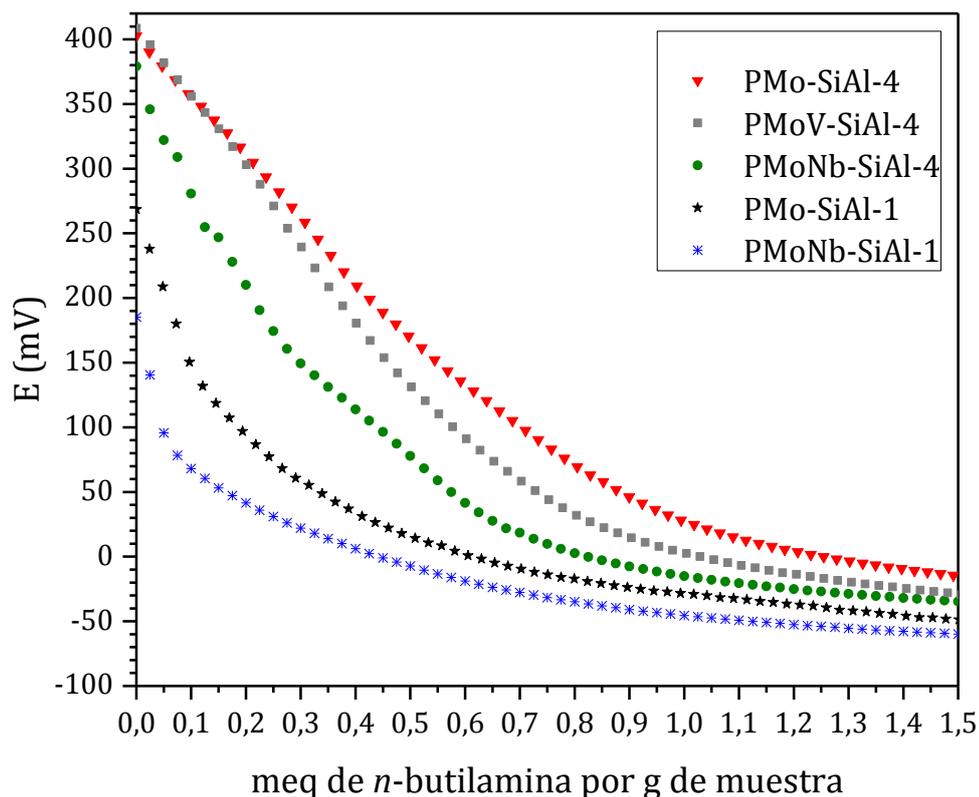


Figura III-76. Curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los HPAs incluidos en los soportes mixtos

En la **Figura III-77** se muestran las curvas de titulación obtenidas para los catalizadores sintetizados con PMoNb como fase activa. Se observa el mismo orden de acidez que en la serie equivalente del PMo: el catalizador más ácido y con mayor cantidad de sitios ácidos de este grupo es PMoNb-SiAl-4, luego sigue PMoNb-Si, a continuación PMoNb-SiAl-1 y finalmente PMoNb-Al.

Se concluye entonces que SiAl-4 es el soporte más adecuado ya que los HPAs se mantienen estables al ser incluidos en el mismo, y los catalizadores resultantes poseen una acidez muy elevada que es debida tanto al soporte como al HPA.

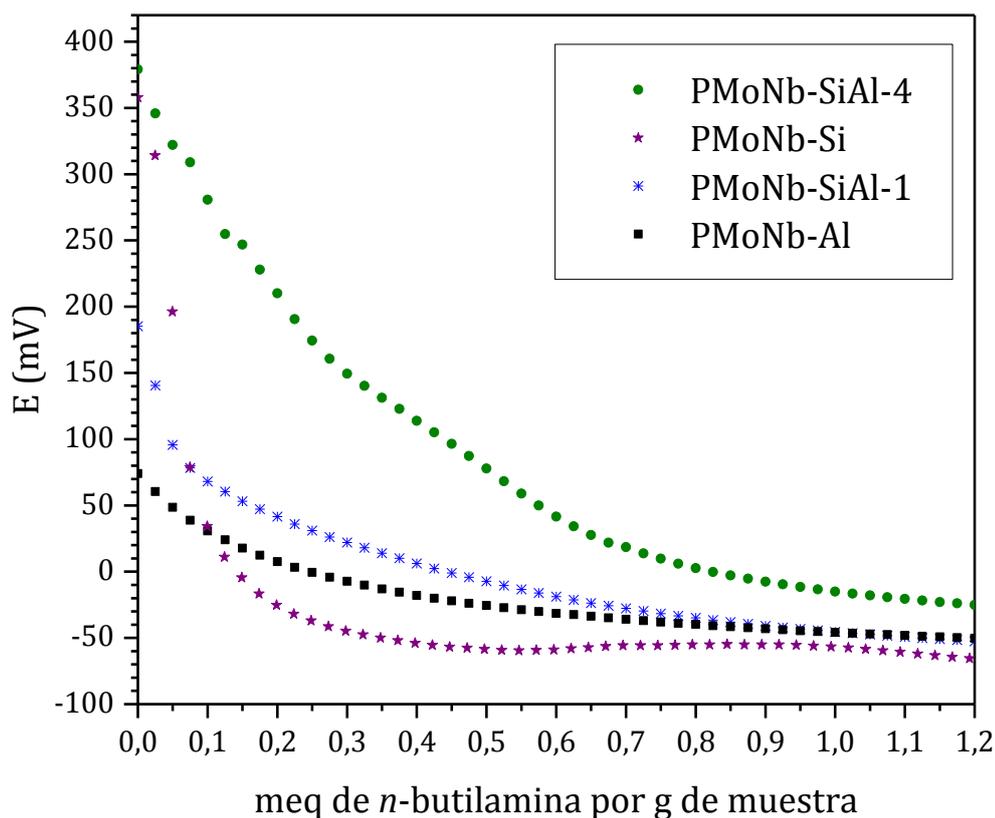


Figura III-77. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales con PMoNb incluido

4.1.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo

A continuación, pueden observarse las micrográficas SEM obtenidas para los materiales mixtos de sílice y alúmina, comparando en cada figura al soporte con el catalizador con el PMo incluido en ese material (**Figura III-78 a III-81**). Puede verse en estas micrográficas que los materiales con los soportes SiAl-1 y SiAl-4 (sintetizados a partir de TEOS y TSBAl, empleando un relación de 1:1 y 4:1, respectivamente) parecen estar compuestos por una aglomeración de partículas pequeñas sobre otras de mayor tamaño (**Figura III-78 y III-79**), y son muy diferentes a los sólidos SiAl-4-II y SiAl-4-III (sintetizados empleando uno de los precursores y un óxido preparado con anterioridad) en los cuales se aprecia la estructura en láminas típica de los compuestos silíceos (**Figura III-80 y III-81**), lo cual es consistente con lo que se observó en los difractogramas de estos materiales (**Sección III - 4.1.3**) donde se aprecian en SiAl-4-II y SiAl-4-III las bandas tanto de la fase sílice como de la fase bohemia debido a que estos soportes se componen de mezclas diferenciadas de estas fases.

Igualmente, en las micrográficas de SiAl-4 y PMo-SiAl-4 (**Figura III-79**) se llegan a apreciar las láminas típicas de los materiales silíceos.

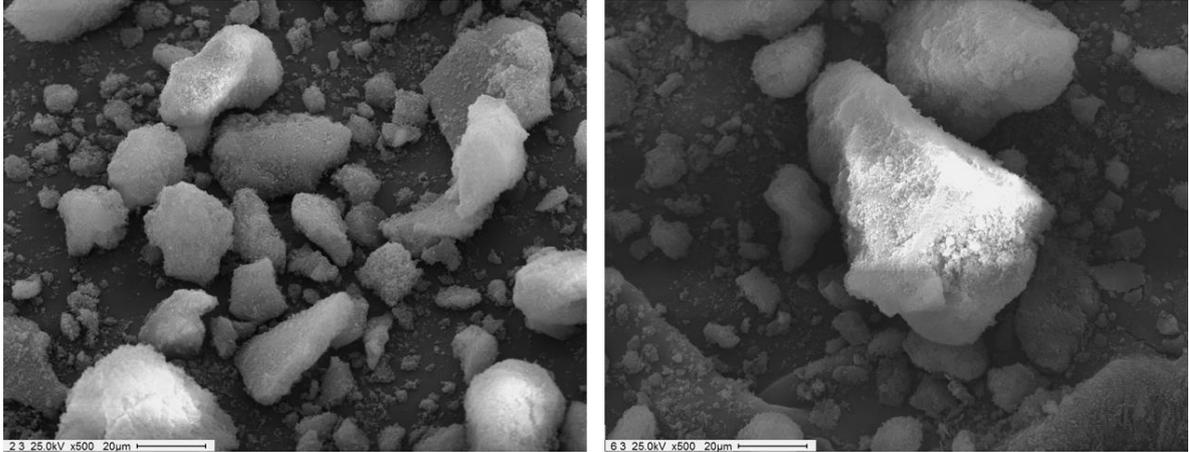


Figura III-78. Micrográficas SEM x500 de SiAl-1 (izquierda) y PMo-SiAl-1 (derecha)

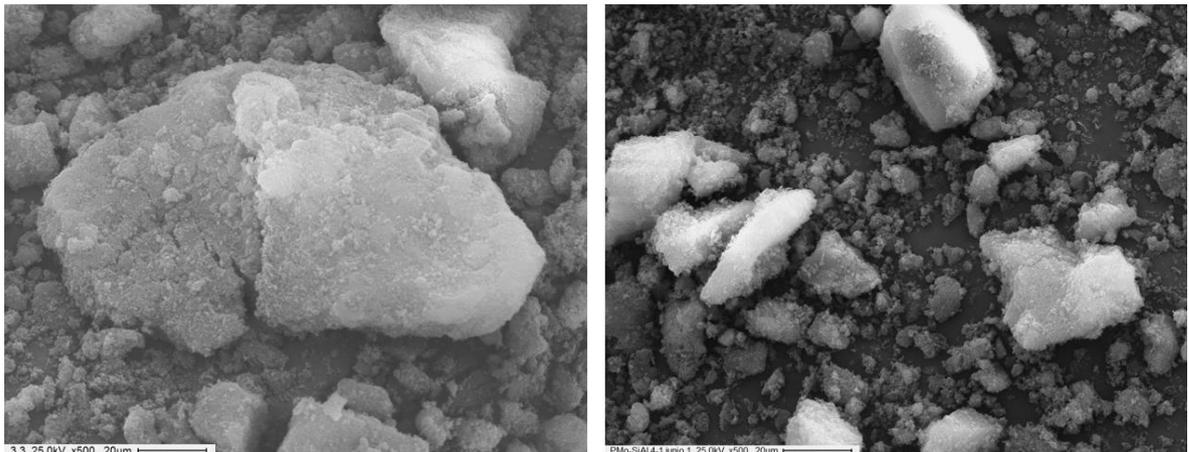


Figura III-79. Micrográficas SEM x500 de SiAl-4 (izquierda) y PMo-SiAl-4 (derecha)

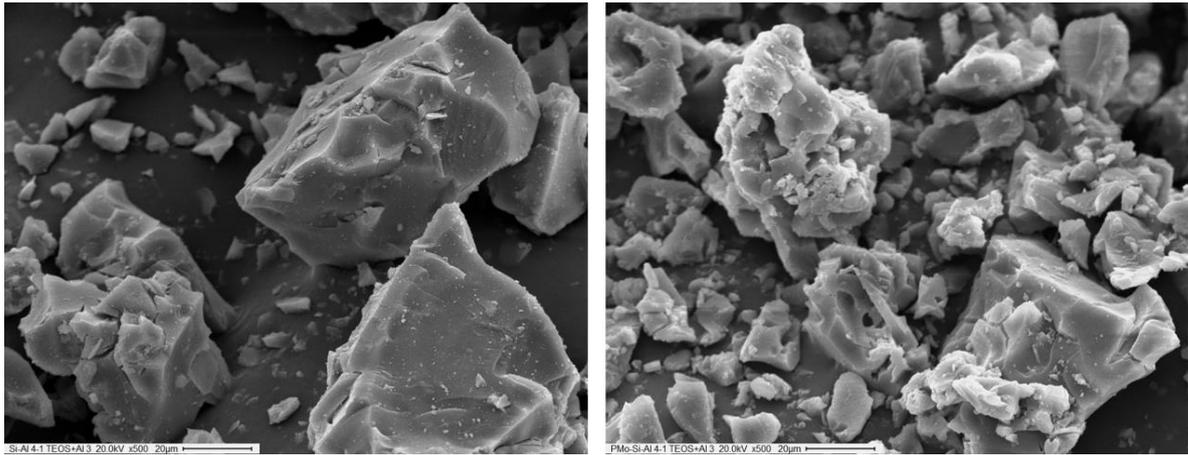


Figura III-80. Micrografías SEM x500 de SiAl-4-II (izquierda) y PMo-SiAl-4-II (derecha)

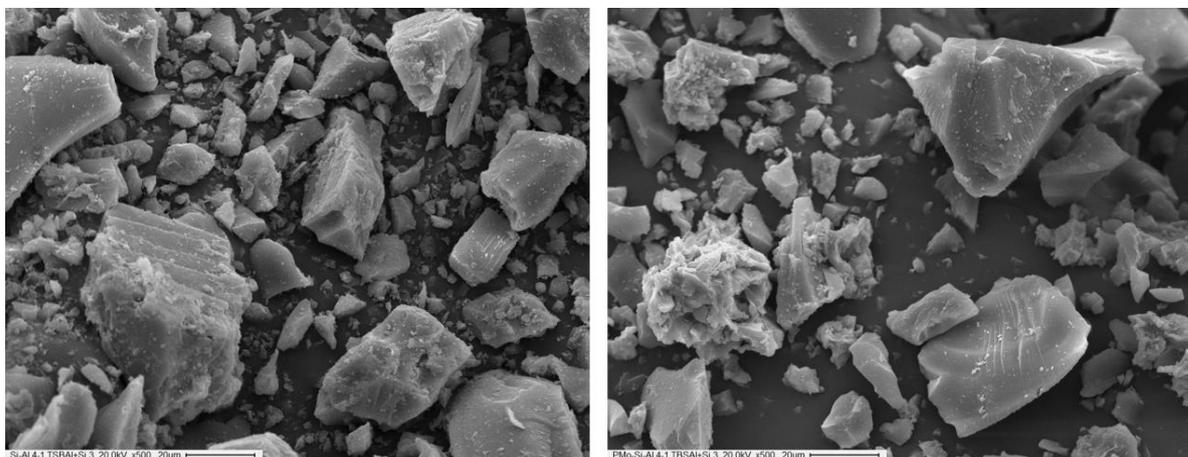


Figura III-81. Micrografías SEM x500 de SiAl-4-III (izquierda) y PMo-SiAl-4-III (derecha)

En la **Figura III-82** se muestran los espectros EDS obtenidos para PMo-SiAl-1 y PMo-SiAl-4. Puede apreciarse que PMo-SiAl-4 (derecha) posee mayor proporción de silicio que de aluminio, y en cambio la relación es prácticamente 1:1 en PMo-SiAl-1. En el espectro de PMo-SiAl-1 (izquierda) se observa la banda correspondiente al molibdeno, la cual se superpone con la banda del oro que se utilizó para metalizar las muestras.

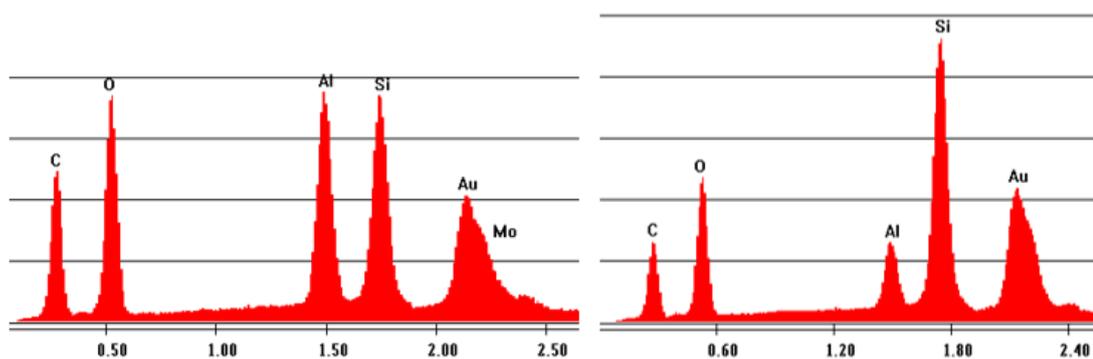


Figura III-82. Espectros EDS de PMo-SiAl-1 (izquierda) y PMo-SiAl-4 (derecha)

En la **Figura III-83** se muestran los mapeos obtenidos para los materiales mixtos de sílice y alúmina sin fase activa. Puede apreciarse que el soporte SiAl-4 presenta una dispersión homogénea de ambas matrices (**Figura III-83 - a**). En cambio, en los soportes SiAl-4-II y SiAl-4-III (**Figura III-83 - b y - c**), no se logra una buena dispersión y la matriz mixta no es enteramente homogénea, lo cual se atribuye a que estos materiales se prepararon utilizando un precursor y un óxido sintetizado con anterioridad, en lugar de realizar a la síntesis empleando ambos precursores (TEOS y TSBAI) como fue el caso de SiAl-4.

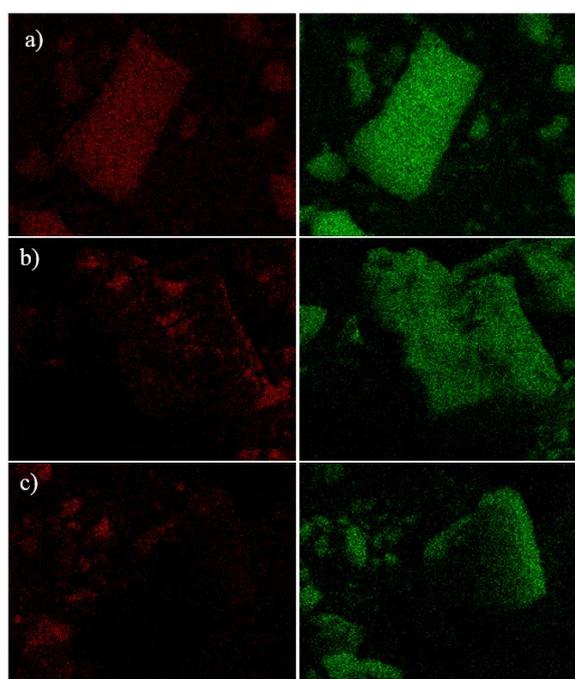


Figura III-83. Mapeo de aluminio (izquierda) y silicio (derecha) para los materiales: a) SiAl-4, b) SiAl-4-II y c) SiAl-4-III

En las **Figura III-84 a III-86** se muestran las micrográficas SEM obtenidas para los HPAs dopados con V y Nb, incluidos en los soportes mixtos, los cuales presentan una morfología similar a los materiales mixtos en los que se ha incluido el PMo, es decir que se ve la tendencia a mantenerse la estructura laminar típica de los materiales silíceos. Además, se observa que el tamaño de partícula es similar para los catalizadores donde se incluyó PMo o PMoV en el soporte SiAl-4, pero el catalizador PMoNb-SiAl-4 presenta partículas de un tamaño mucho menor.

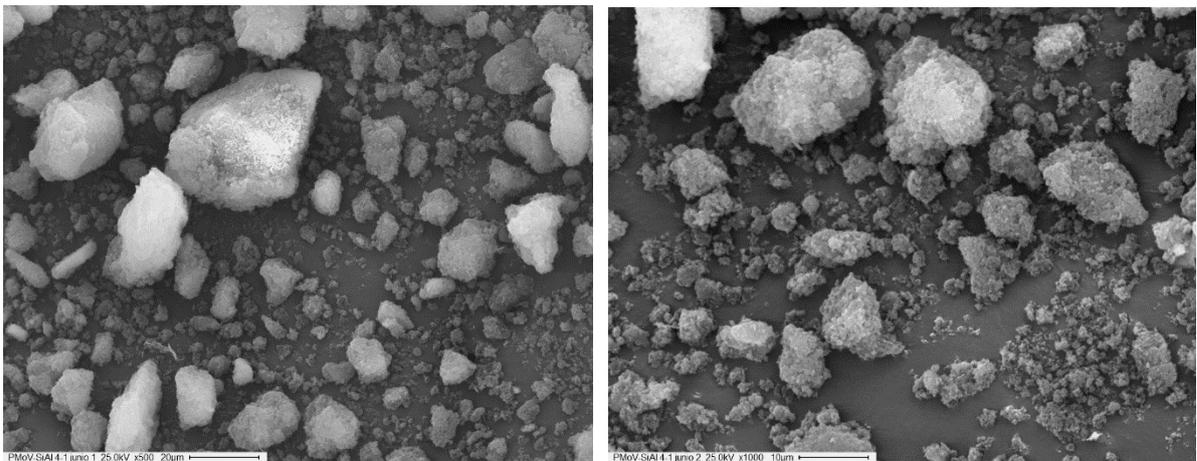


Figura III-84. Micrográficas SEM x500 (izquierda) y x1000 (derecha) obtenidas para PMoV-SiAl-4

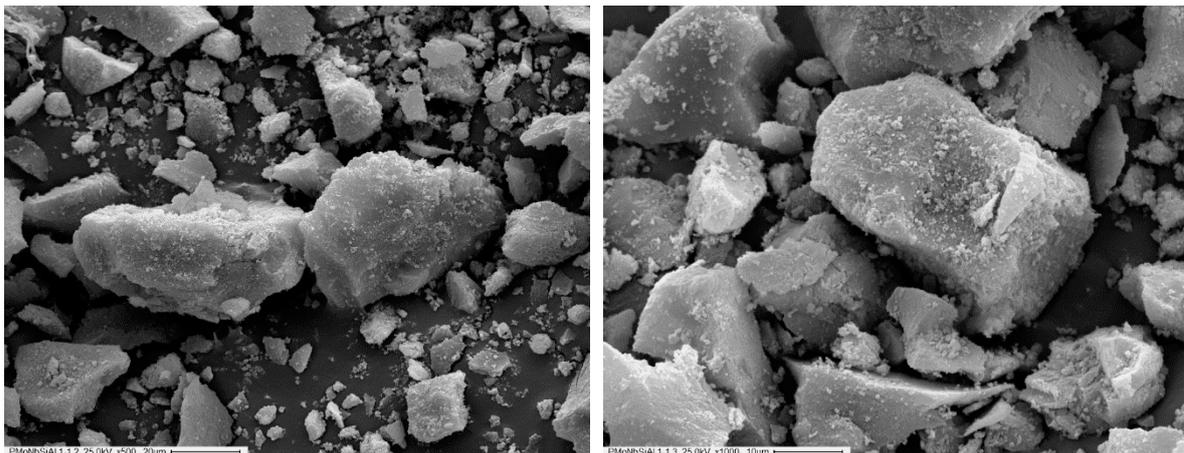


Figura III-85. Micrográficas SEM x500 (izquierda) y x1000 (derecha) obtenidas para PMoNb-SiAl-1

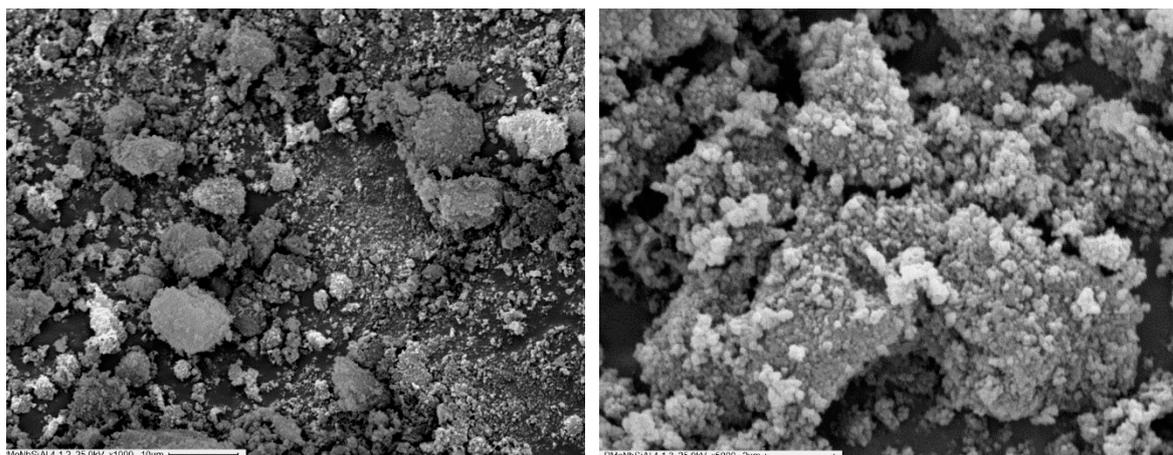


Figura III-86. Micrografías SEM x1000 (izquierda) y x5000 (derecha) obtenidas para PMoNb-SiAl-4

En la **Figura III-87** se muestran los espectros EDS obtenidos para los catalizadores con el soporte mixto en donde se ha incluido el PMoNb. Puede verse que PMoNb-SiAl-1 posee una cantidad similar de Si que de Al y PMoNb-SiAl-4 posee mayor cantidad de Si que de Al.

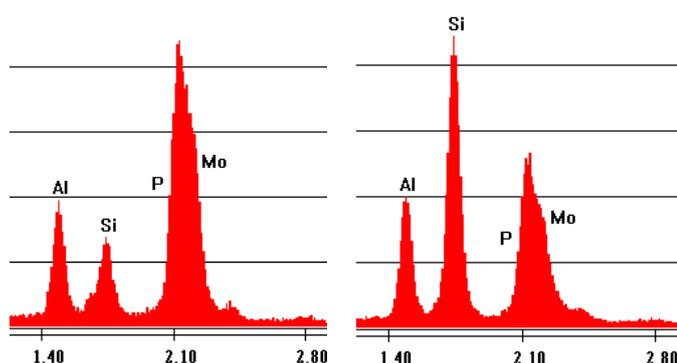


Figura III-87. Espectros EDS de PMoNb-SiAl-1 (izquierda) y PMoNb-SiAl-4 (derecha)

4.1.6. Microscopía electrónica de transmisión

En esta sección se muestran las micrografías TEM obtenidas para los compuestos mixtos de sílice y alúmina sintetizados. Inicialmente, en las **Figura III-88 a III-91** se muestran las micrografías de cada soporte mixto junto con la correspondiente al PMo incluido en ese soporte, y a continuación se muestran las micrografías de los catalizadores con el PMoNb incluido en los soportes mixtos.

En las micrografías mostradas en la **Figura III-88** pueden observarse, tanto para el soporte SiAl-1 como para el catalizador PMo-SiAl-1, zonas muy oscuras y de forma alargada que corresponderían a la bohemia [11,14] y una aglomeración de partículas que rodean a

las primeras, que corresponderían a partículas de sílice. También puede observarse que al incluir el PMo en el material se obtienen aglomerados de partículas de menor tamaño, siendo SiAl-1 de 1,4 μm aproximadamente y PMo-SiAl-1 de alrededor de 1 μm .

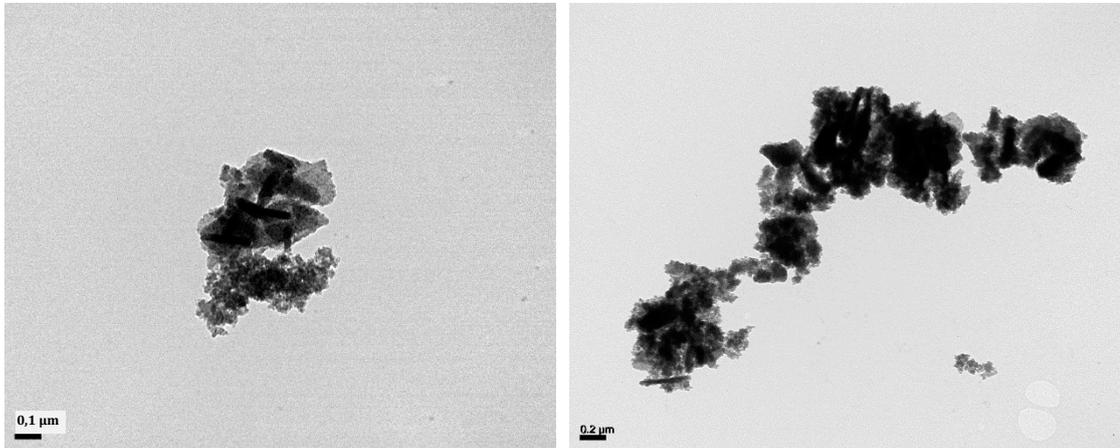


Figura III-88. Micrografías TEM de SiAl-1 (izquierda) y PMo-SiAl-1 (derecha)

En la **Figura III-89** se observa, de manera análoga a la **Figura III-88**, que tanto el soporte SiAl-4 como el catalizador PMo-SiAl-4 poseen zonas oscuras alargadas (que se atribuyen a aglomerados de bohemita) sobre las que se aglomeran las partículas de la sílice, pero en este caso se observa un aumento en el tamaño del aglomerado de partículas con la inclusión del PMo, pues SiAl-4 tiene un tamaño aproximado de 0,4-0,5 μm y PMo-SiAl-4 de 1,2 μm aproximadamente.

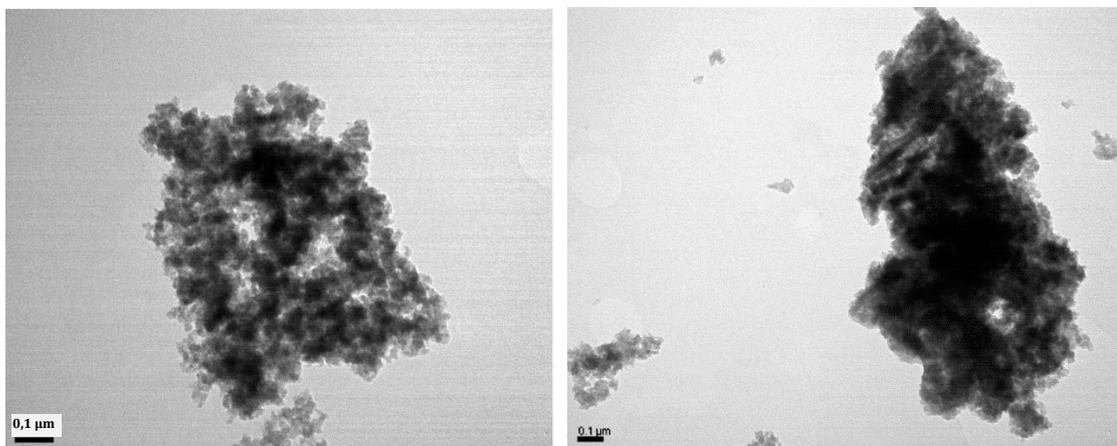


Figura III-89. Micrografías TEM de SiAl-4 (izquierda) y PMo-SiAl-4 (derecha)

En las **Figura III-90** y **III-91** se muestran las micrográficas TEM de los materiales preparados a partir de un precursor y un óxido sintetizado previamente, y se observa que estos sólidos presentan fases bien diferenciadas de bohemita y de sílice, tal como se observó anteriormente por XRD (**Sección III - 4.1.3**).

En la **Figura III-90** vemos las micrográficas correspondientes a los materiales sintetizados empleando TEOS y Al_2O_3 , a la izquierda el soporte (SiAl-4-II, sin fase activa) y a la derecha el catalizador donde se ha incluido el PMo (PMo-SiAl-4-II). En la micrografía de SiAl-4-II pueden verse con claridad las nanopartículas alargadas y densas correspondientes a la estructura de la bohemita, y sobre éstas un aglomerado de partículas que corresponderían a la sílice, pero que no parecen integrarse en la estructura de la bohemita. Con respecto al tamaño de partícula, se ve que SiAl-4-II tiene un tamaño aproximado de $0,6 \mu\text{m}$. Por otro lado, en la micrografía correspondiente a PMo-SiAl-4-II se ve que este catalizador presenta una morfología irregular, y que su tamaño de partícula es de entre 1 y $1,4 \mu\text{m}$.

En la **Figura III-91** se muestran las micrográficas correspondientes a los materiales sintetizados empleando TSBAI y SiO_2 , a la izquierda el soporte (SiAl-4-III, sin fase activa) y a la derecha el catalizador donde se ha incluido el PMo (PMo-SiAl-4-III). En ambas micrográficas pueden observarse algunas aglomeraciones de partículas con forma alargada, y se ve que el aglomerado de partículas de SiAl-4-III posee un tamaño aproximado de $0,2 \mu\text{m}$ mientras que las partículas de PMo-SiAl-4-III son mucho más grandes con un tamaño que va entre los $1,6$ y los $4 \mu\text{m}$.

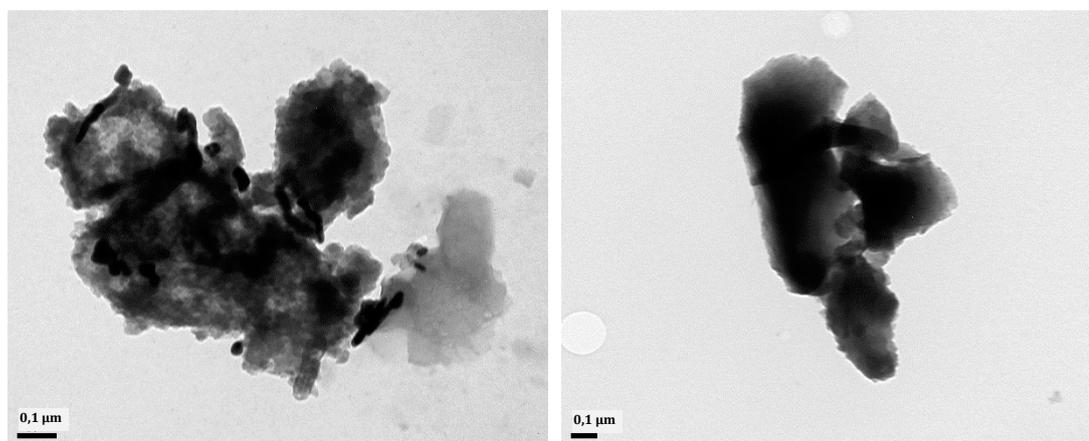


Figura III-90. Micrográficas TEM de SiAl-4-II (izquierda) y PMo-SiAl-4-II (derecha)

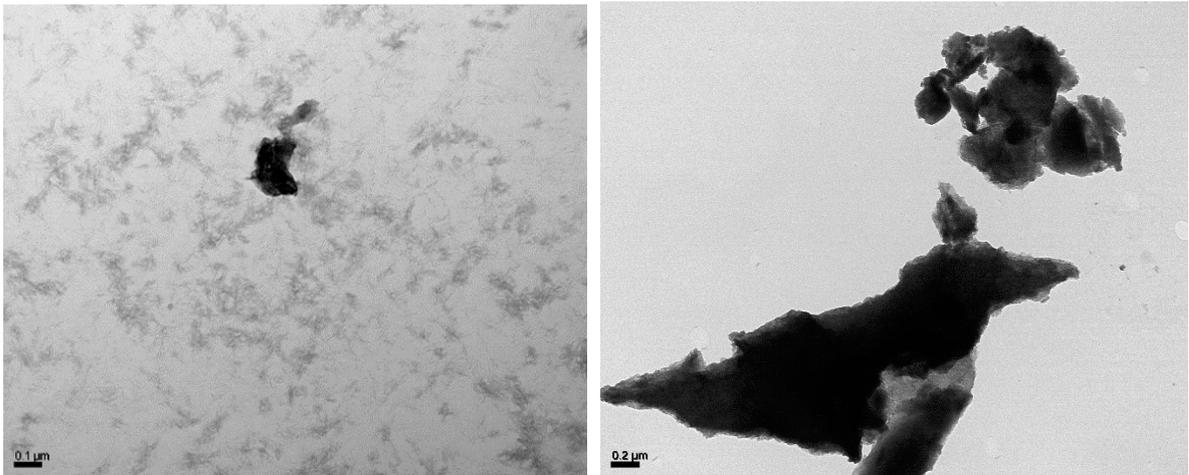


Figura III-91. Micrografías TEM de SiAl-4-III (izquierda) y PMo-SiAl-4-III (derecha)

Por último, se muestran en la **Figura III-92** las micrografías TEM correspondientes a los soportes mixtos SiAl-1 y SiAl-4 en los que se ha incluido el PMoNb. En la micrografía correspondiente al material PMoNb-SiAl-1 (izquierda) pueden apreciarse algunas nanopartículas de forma alargada de bohemia y una distribución de nanopartículas aglomeradas que corresponderían a la sílice. En cambio, en el material PMoNb-SiAl-4 (derecha) la distribución de partículas que se ve en la micrografía TEM es completamente amorfa con sólo algunos indicios de nanopartículas de forma alargada. Cabe aclarar que en estos dos catalizadores no se pudo aproximar un tamaño de partícula a partir de las micrografías TEM.

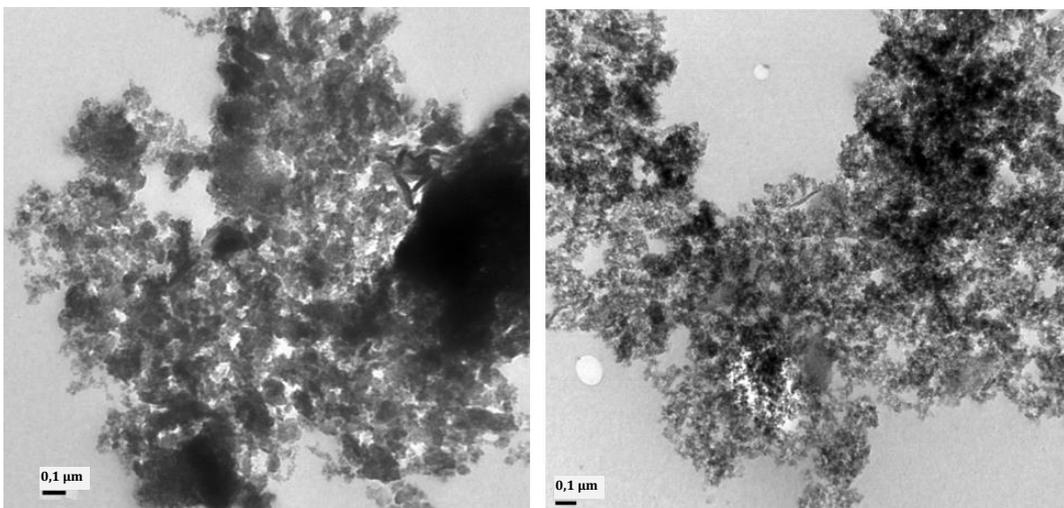


Figura III-92. Micrografías TEM de PMoNb-SiAl-1 (izquierda) y PMoNb-SiAl-4 (derecha)

4.1.7. Propiedades texturales

En la **Tabla III-20** se detallan las propiedades texturales de los materiales mixtos de sílice y alúmina sintetizados. Para mayor claridad, se incluyen también en esta tabla los datos ya presentados anteriormente sobre los materiales de sílice y de alúmina.

Como puede observarse en la **Tabla III-20**, todos los materiales que contienen alúmina poseen un área superficial mucho menor que aquellos que sólo poseen sílice como soporte debido a que el tamaño de poro resulta significativamente mayor en los materiales que poseen alúmina que en los formados sólo por sílice, con excepción de los últimos cuatro sólidos de la tabla, que son los que fueron preparados empleando un precursor y un óxido sintetizado previamente. De hecho, SiAl-4-III y PMo-SiAl-4-III que se prepararon empleando TSBAI y SiO₂ poseen valores de área, volumen poral y tamaño de poro muy similares a los de SiO₂.

El elevado tamaño de poro de los materiales que poseen alúmina puede explicarse por el ensanchamiento (*swelling*) que sucede en los geles de alúmina debido a que las moléculas de agua pueden introducirse entre la estructura de la alúmina y generar una expansión [15].

Con respecto al volumen poral, puede verse que los mayores valores se obtienen en los materiales mixtos de sílice y alúmina.

También puede observarse que cuando se incorpora el HPA en la estructura de los sólidos (tanto puros como mixtos) el área superficial S_{BET} disminuye debido a que la fase activa ocluye los poros del soporte, con excepción de la alúmina como se explicó en la **Sección III - 3.1.7**. Finalmente, se observa que la incorporación del PMo en los soportes SiAl-4-II y SiAl-4-III también resulta en un aumento del área superficial S_{BET} de los sólidos, indicando que el HPA podría no ser estable en estos soportes debido a la presencia más diferenciada de la fase bohemita.

Tabla III-20. Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Catalizador	Área superficial S_{BET} (m^2/g)	Volumen poral (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
SiO ₂	760	0,30	18,6
PMo-Si	702	0,30	19,8
PMoV-Si	441	0,23	21,2
PMoNb-Si	498	0,26	21,0
Al ₂ O ₃	280	0,20	27,9
PMo-Al	339	0,30	37,4
PMoNb-Al	347	0,32	36,5
SiAl-1	299	0,80	101,0
PMo-SiAl-1	267	0,70	107,0
PMoNb-SiAl-1	303	0,45	58,9
SiAl-4	302	0,70	93,0
PMo-SiAl-4	267	0,58	84,7
PMoV-SiAl-4	290	0,50	76,5
PMoNb-SiAl-4	262	0,91	140
SiAl-4-II	288	0,14	19,2
PMo-SiAl-4-II	306	0,15	19,7
SiAl-4-III	605	0,29	19,2
PMo-SiAl-4-III	645	0,31	19,2

En la **Figura III-93** se graficaron las isotermas de adsorción/desorción de N₂ para SiAl-1 y los HPAs incluidos en este soporte, donde puede observarse que SiAl-1 y PMo-SiAl-1 presentan isotermas tipo II (característica de sólidos no porosos o con grandes poros), mientras que PMoNb-SiAl-1 presenta también una isoterma tipo II pero con formación de poros intramoleculares (lo cual podría apreciarse en la **Figura III-92**) por lo cual se forma lo que se asemeja a un ciclo de histéresis [16].

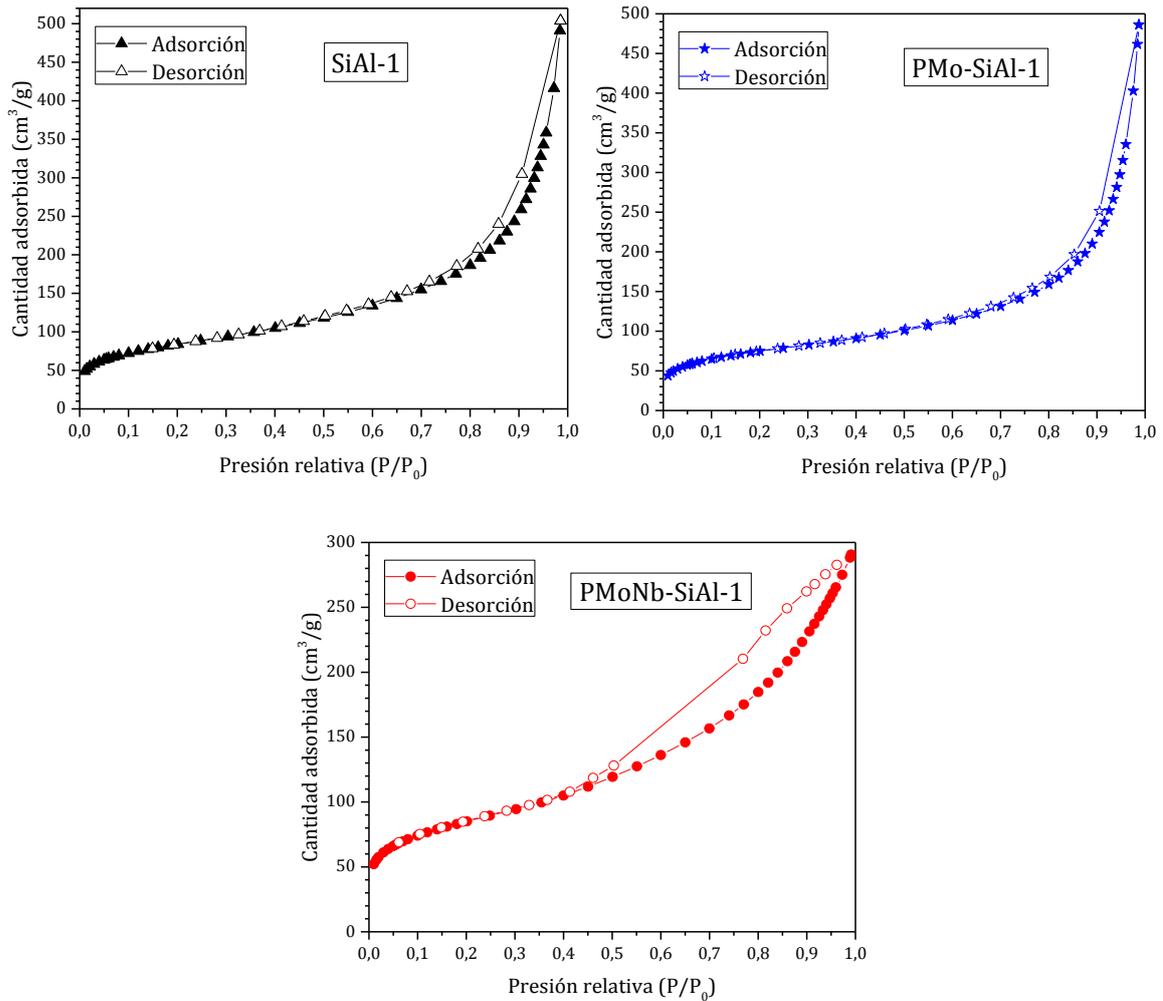


Figura III-93. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 para SiAl-1 y los HPAs incluidos en este soporte

En la **Figura III-94** se muestran las isothermas de adsorción/desorción de N_2 para SiAl-4 y los HPAs incluidos en este soporte, donde puede observarse que estos materiales presentan isothermas tipo II características de sólidos con poros grandes o que no son porosos [16].

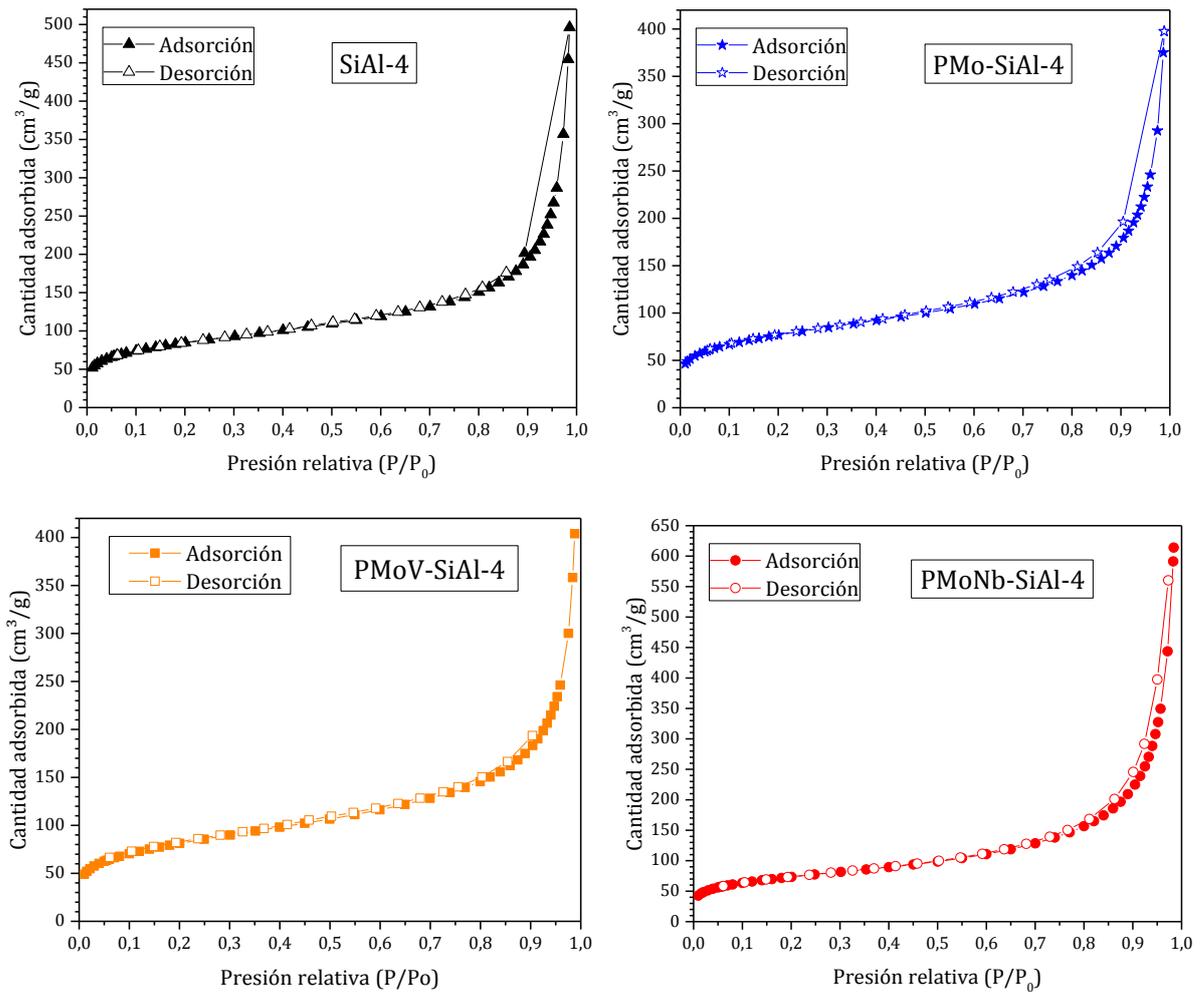


Figura III-94. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para SiAl-4 y los HPAs incluidos en este soporte

En la **Figura III-95** se muestran las isothermas de adsorción/desorción de N₂ para SiAl-4-II y PMo-SiAl-4-II, donde puede observarse que ambos sólidos presentan isothermas que pueden asemejarse a las isothermas tipo IV (características de los sólidos mesoporosos) con su correspondiente ciclo de histéresis [16], pero con ciertas diferencias debido probablemente a que estos materiales no presentan una estructura uniforme sino que son una mezcla de la estructura bohemia con la de la sílice amorfa (**Figura III-80** y **Figura III-90**).

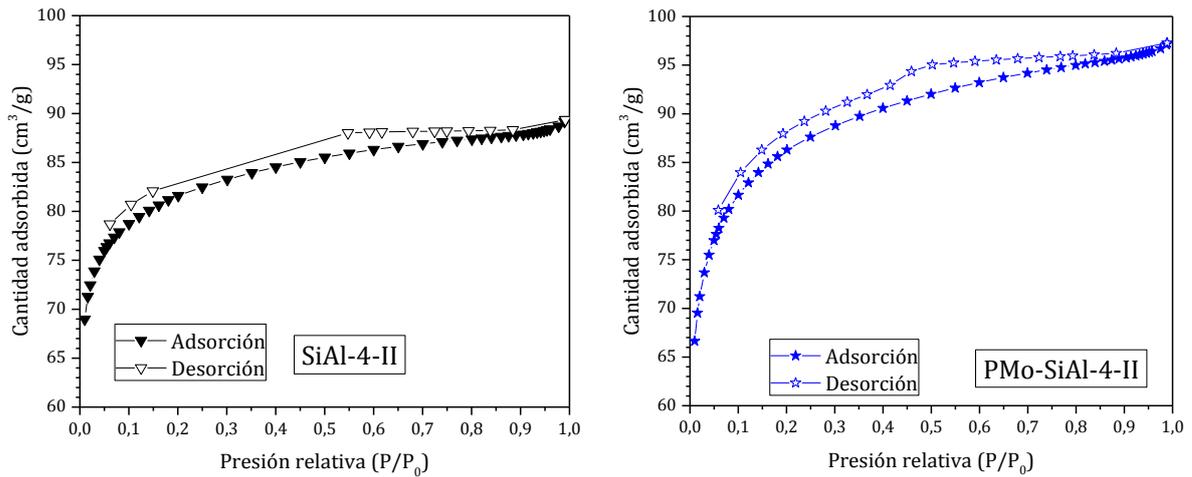


Figura III-95. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 para SiAl-4-II y PMo-SiAl-4-II

Por último, en la **Figura III-96** se muestran las isothermas de adsorción/desorción de N_2 para SiAl-4-III y PMo-SiAl-4-III, donde se observa que ambos sólidos son microporosos pues poseen isothermas tipo I [16] similares a las isothermas obtenidas para SiO_2 (**Sección III - 2.1.9**). Además, puede verse en la **Tabla III-20** que las propiedades texturales (área superficial, volumen poral y tamaño de poro) de SiAl-4-III, que fue sintetizado a partir de SiO_2 y TSBAl, son muy similares a los valores obtenidos para la sílice pura.

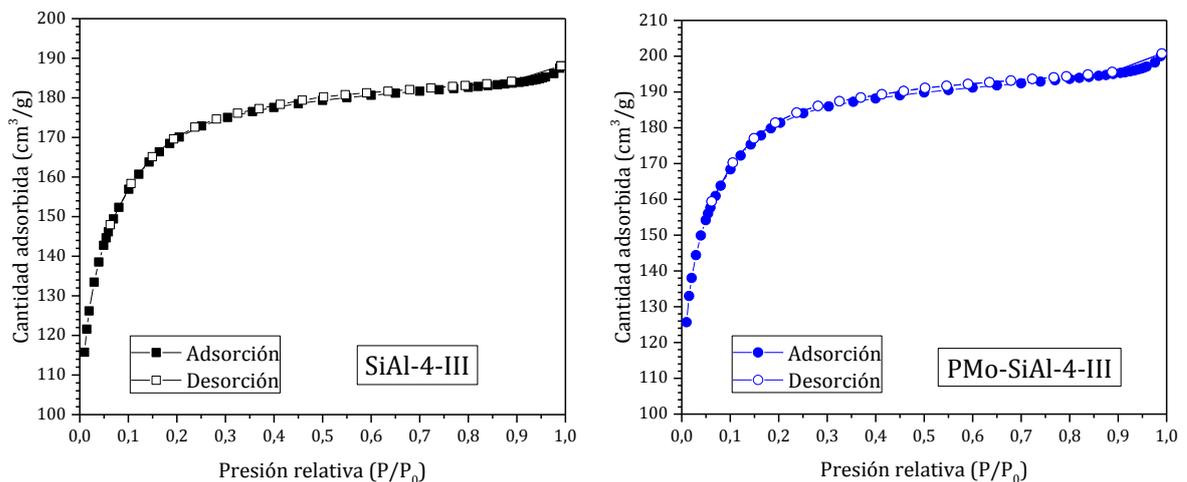


Figura III-96. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 para SiAl-4-III y PMo-SiAl-4-III

Mediante las caracterizaciones realizadas de los sólidos sintetizados, se concluyó que los materiales mixtos SiAl-4-II y SiAl-4-III no son adecuados como soportes para los HPAs debido a que no se logra una buena integración entre SiO_2 y Al_2O_3 (**Figura III-83**, **Figura III-90** y **Figura III-91**), y los HPAs no son tan estables en estos soportes como en SiAl-4, lo que lleva a una menor acidez de los catalizadores (**Figura III-75**) debido a la pérdida de la estructura primaria Keggin del HPA. Por este motivo se eligió el soporte SiAl-4 de entre los tres preparados con la relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4:1 para realizar el estudio de la actividad catalítica en la oxidación selectiva de DFS a DFSO.

4.2. Oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea empleando los heteropoliácidos incluidos en la matriz mixta sílice-alúmina

A continuación, se analiza la actividad catalítica de los catalizadores con los soportes mixtos de sílice y alúmina, en la oxidación selectiva de DFS a DFSO. Estas reacciones fueron descritas en la **Sección II - 3.4.4**.

Inicialmente, se realizaron reacciones blanco testeando la actividad catalítica de los soportes sin HPA. En la **Tabla III-21** se muestran los resultados obtenidos en las reacciones en las que se usaron como catalizadores los soportes mixtos SiAl-1 y SiAl-4 y en la **Figura III-97** se grafica el porcentaje de conversión de DFS en función del tiempo de reacción, para las reacciones con los cuatro materiales que fueron utilizados como soportes de los HPAs: SiO₂, Al₂O₃, SiAl-1 y SiAl-4. Puede observarse que la sílice no cataliza la reacción de oxidación, pero sí lo hacen los materiales que contienen alúmina.

Tabla III-21. Oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizadores los soportes mixtos^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
SiAl-1	1	0	0
	2	0,9	100
	3	1,5	100
	4	2,2	100
	24	15,3	94,8
SiAl-4	1	0,6	100
	2	1,9	100
	3	3,1	100
	4	5,1	100
	24	34,1	100

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

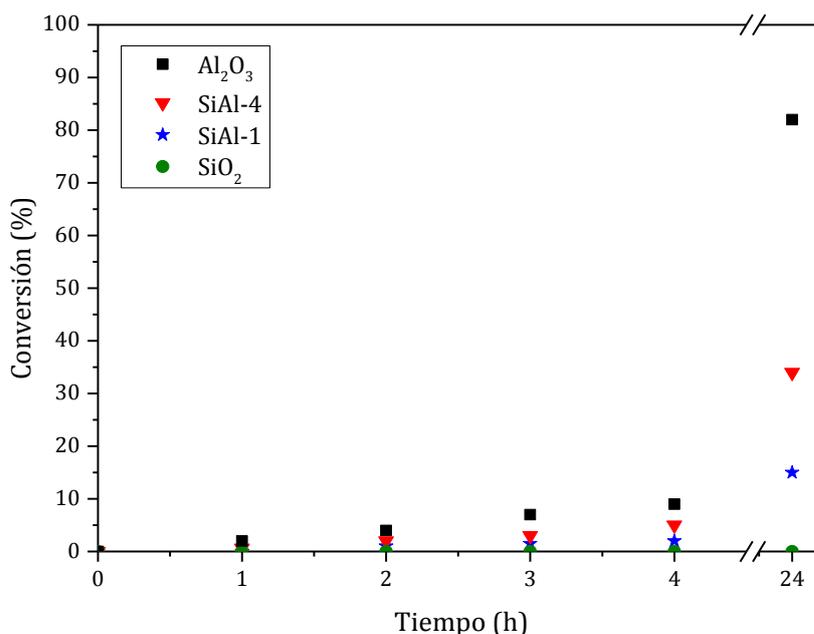


Figura III-97. Conversión de DFS empleando los soportes como catalizadores

Luego se analizó la actividad catalítica de los materiales mixtos en los que se han incluido los HPAs. En la **Tabla III-22** se muestran los resultados obtenidos en la reacción de oxidación de DFS a DFSO al emplear como catalizadores P_{Mo}-SiAl-1 y P_{Mo}Nb-SiAl-1, donde puede observarse que con estos catalizadores no se logra obtener a la vez elevados valores de conversión y selectividad hacia el DFSO. Por ejemplo, a las 4 h de reacción empleando P_{Mo}Nb-SiAl-4 como catalizador la conversión es de 92,5% pero la selectividad hacia el DFSO es de sólo 80,8%. Además, se observa un comportamiento similar que al emplear los catalizadores con Al₂O₃ como soporte en el aspecto de que en las primeras horas se obtienen elevados valores de conversión y luego la actividad de los catalizadores parece disminuir, y esto puede deberse al elevado porcentaje de alúmina del soporte SiAl-1 que lleva a una pérdida de estabilidad de la fase activa y/o a que el catalizador está reaccionando con el agente oxidante (**Sección III - 3.2**).

Tabla III-22. Oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizador los HPAs incluidos en el soporte SiAl-1^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
PMo-SiAl-1	1	17,0	100
	2	33,7	100
	3	56,5	97,7
	4	67,6	96,3
	5	81,9	95,0
	6	86,3	93,0
	24	98,9	84,1
PMoNb-SiAl-1	1	39,8	94,8
	2	72,4	90,0
	3	83,8	86,1
	4	92,5	80,8
	5	95,6	76,2
	6	98,7	70,5
	7	100	63,0
	24	n.m. ^c	n.m. ^c

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

^c No medido

En la **Tabla III-23** se muestran los resultados obtenidos en la reacción de oxidación de DFS a DFSO, al usar como catalizadores a los HPAs incluidos en el soporte SiAl-4.

Tabla III-23. Oxidación de DFS a DFSO utilizando como catalizador los HPAs incluidos en el soporte SiAl-4^a

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
PMo-SiAl-4	1	21,9	100
	2	51,9	99,2
	3	75,6	98,0
	4	86,8	97,2
	5	98,1	93,0
	6	99,4	92,2
	24	100	82,2
1 ^{er} reúso PMo-SiAl-4	2	28,6	100
	4	62,9	100
	5	78,7	98,0
	6	84,6	97,2
PMoV-SiAl-4	1	3,00	100
	2	14,0	100
	3	31,5	100
	4	49,0	99,0
	5	64,5	99,0
	6	76,5	98,0
PMoNb-SiAl-4	1	30,7	98,9
	2	73,7	97,3
	3	91,8	94,5
	4	100	68,0
	5	100	n.m. ^c
	6	100	n.m. ^c
	7	100	n.m. ^c
	24	100	n.m. ^c
1 ^{er} reúso PMoNb-SiAl-4	1	44,1	96,1
	2	76,9	97,8
	3	82,0	97,1
	4	89,3	95,5
	5	98,7	91,9
	6	99,0	89,6
	7	99,4	86,9
	24	100	41,5

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

^c No medido

En la **Figura III-98** se graficaron el porcentaje de conversión de DFS en función del tiempo de reacción, y el porcentaje de selectividad hacia el DFSO para las reacciones en las que se usaron como catalizadores los HPAs incluidos en los soportes mixtos SiAl-1 y SiAl-4.

Como se mencionó anteriormente, al emplear los HPAs incluidos en el soporte SiAl-1 no se consiguen simultáneamente buena conversión y buena selectividad hacia el DFSO: al usar PMo-SiAl-1 el mejor resultado se alcanza a las 6 h de reacción con una conversión de 86,3% y una selectividad de 93,0% y cuando se usó PMoNb-SiAl-1 a las 4 h de reacción se obtuvieron valores de conversión y selectividad de 92,5% y 80,8%, respectivamente (**Tabla III-22**).

Con respecto a los HPAs incluidos en el soporte SiAl-4, se ve que al usar el HPA dopado con vanadio no se obtiene un porcentaje de conversión muy alto, pero sí se obtuvieron excelentes valores de conversión y selectividad al usar PMo y PMoNb incluidos en este soporte (**Tabla III-23**). La baja actividad del catalizador PMoV-SiAl-4 puede deberse a la elevada acidez del soporte, pues se sabe que PMoV se desestabiliza en soportes muy ácidos [17]. Cuando se usó como catalizador PMo-SiAl-4 el mejor resultado fue a las 6 h de comenzada la reacción: 99,4% de conversión y 92,2% de selectividad; y al utilizar el catalizador PMoNb-SiAl-4 el mejor resultado fue a las 3 h de reacción: 91,8% de conversión y 94,5% de selectividad, pues si se deja reaccionar una hora más (es decir a las 4 h de reacción) se llega a 100% de conversión, pero se pierde selectividad (en este momento la selectividad hacia el DFSO es 68,0%) debido a que este catalizador es muy activo y la oxidación del sulfuro continua hacia la difenil sulfona.

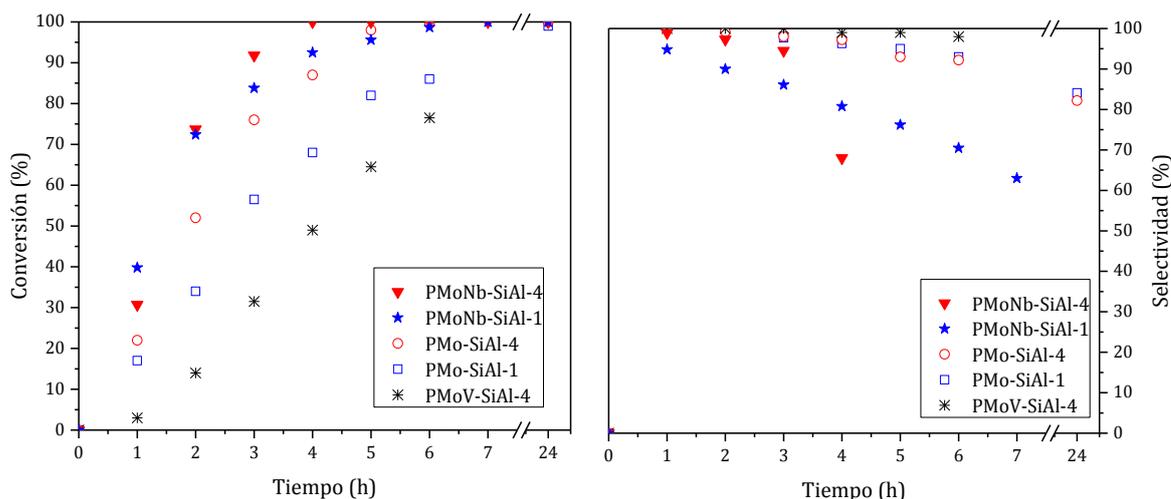


Figura III-98. Conversión de DFS (izquierda) y selectividad hacia DFSO (derecha) empleando los HPAs incluidos en los soportes mixtos

A continuación, en las **Figura III-99** y **Figura III-100** se comparan los catalizadores que contienen PMo y PMoNb incluidos en los diferentes soportes: SiO₂, Al₂O₃, SiAl-1 y SiAl-4, donde puede apreciarse con claridad que el HPA más activo en la reacción de oxidación del DFS es el PMoNb y por consiguiente, se obtienen valores de conversión muy elevados en tiempos de reacción cortos al emplear como catalizador el PMoNb incluido, pero a la vez se pierde selectividad hacia el primer producto de la oxidación (DFSO). Por otro lado, puede observarse en estas figuras que los dos mejores soportes para realizar la inclusión de los HPAs y emplearlos en esta reacción son SiO₂ y SiAl-4 y los mejores resultados se obtuvieron al emplear PMoNb-Si con un 92,0% de conversión y 93,9% de selectividad a las 4 h de comenzada la reacción (**Sección III - 2.2, Tabla III-10**) y empleando PMoNb-SiAl-4 donde se llegó a un 91,8% de conversión y 94,5% de selectividad a las 3 h de comenzada la reacción (**Tabla III-23**).

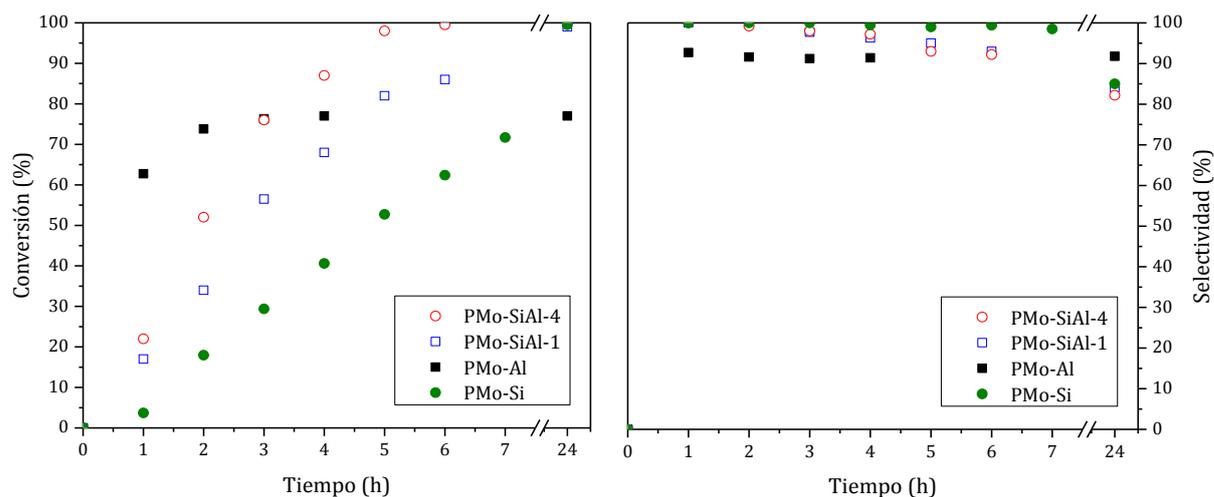


Figura III-99. Conversión de DFS (izquierda) y selectividad hacia DFSO (derecha) empleando al PMo incluido en los diferentes soportes

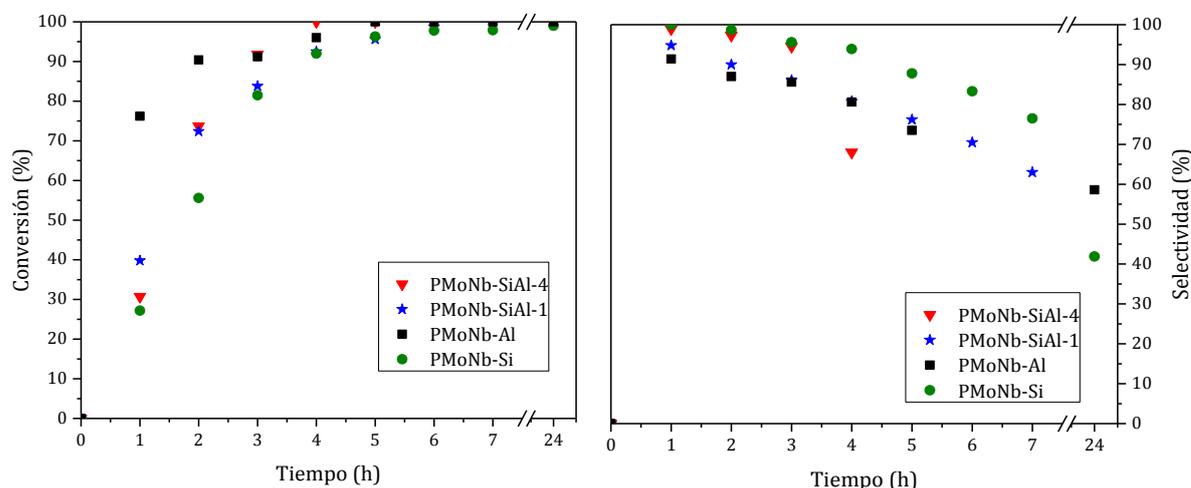


Figura III-100. Conversión de DFS (izquierda) y selectividad hacia DFSO (derecha) empleando al PMoNb incluido en los diferentes soportes

Una vez finalizada la reacción, PMo-SiAl-4 y PMoNb-SiAl-4 fueron recuperados del medio de reacción mediante centrifugación, se lavaron con etanol (tres porciones de 3 ml), se secaron a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante y se reutilizaron en otro ciclo de reacción obteniéndose muy buenos resultados, con un ligero descenso en la actividad catalítica de ambos materiales (**Tabla III-23**). En el reuso de PMo-SiAl-4 se obtuvo una conversión del 84,6% y una selectividad del 97,2% hacia DFSO a 6 h de reacción (en comparación con los valores de 99,4% de conversión y 92,2% de selectividad a las 6 h de reacción en el primer ciclo de reacción); y al reutilizar PMoNb-SiAl-4 a las 4 h de comenzada la reacción los valores de conversión y selectividad obtenidos fueron de 89,3% y 95,5%,

respectivamente (mientras que los valores del primer uso del catalizador a este mismo tiempo de reacción fueron de 100% de conversión y 68,0% de selectividad). Por su parte, cuando se usó como catalizador P_{Mo}Nb-Si a las 4 h de reacción la conversión para el reuso del catalizador disminuyó de 92,0% a 70,6% y la selectividad de 93,9% a 98,5% (**Sección III - 2.2, Tabla III-16**).

Tal como se explicó con anterioridad en la **Sección III - 2.2**, las causas más probables de la pérdida de actividad de estos catalizadores son:

- el **lavado**, es decir, la pérdida de la fase activa que puede suceder tanto por el contacto con el medio de reacción como por los lavados que se realizan para limpiar el catalizador luego de que el mismo fuera recuperado;
- el **envenenamiento** de los sitios activos de los catalizadores por moléculas de agua que quedaron absorbidas [18,19].

Por último, el catalizador P_{Mo}-SiAl-4 se utilizó para realizar la optimización de las condiciones de reacción, mediante la variación de las cantidades empleadas de agente oxidante y masa de catalizador. Los resultados se muestran en la **Tabla III-24**. El mejor resultado se obtuvo al utilizar 0,5320 g de catalizador y 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V), con una conversión de 97,7% y una selectividad de 94,8% a las 6 h de comenzada la reacción. También, puede verse que cuando se emplea un exceso de agente oxidante (más de 1,5 mmol) se observa una pérdida en la actividad catalítica que puede deberse a la desestabilización del catalizador.

Tabla III-24. Oxidación de DFS a DFSO utilizando PMo-SiAl-4 a diferentes concentraciones y diferentes cantidades de agente oxidante^a

Cantidad de agente oxidante (mmol)	Cantidad de catalizador (g)	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad a DFSO (%) ^b
0,75	0,5320	6	58,0	99,0
1,5	0,5320	1	5,0	100
		2	29,1	100
		3	61,3	98,8
		4	83,1	98,3
		5	93,0	96,3
		6	97,7	94,8
1,5	0,1330	1	1,5	100
		2	8,5	100
		3	25,4	100
		4	39,5	99,7
		5	57,2	99,6
		6	70,1	98,4
3	0,2660	1	2,10	100
		2	12,0	100
		3	32,8	100
		4	55,9	100
		5	71,2	98,2
		6	85,1	97,4
3	0,5320	1	4,0	100
		2	20,0	100
		3	39,0	100

^a 1 mmol de DFS, 8 ml de etanol (96% p/V), 25 °C^b Medido por CG

Con respecto a la relación entre la acidez de estos catalizadores heterogéneos con su actividad catalítica, se ve que se mantiene el mismo comportamiento que con los catalizadores homogéneos: a mayor acidez del catalizador mayor es la actividad catalítica, exceptuando el caso del catalizador PMoV-SiAl-4 en el cual aparentemente la fase activa se desestabiliza debido a la elevada acidez del soporte [17]. En el caso del PMoNb incluido en los diferentes soportes, se observó en la **Figura III-77** que el catalizador más ácido y con mayor cantidad de sitios ácidos de este grupo es PMoNb-SiAl-4, luego sigue PMoNb-Si, a

continuación PMoNb-SiAl-1 y finalmente PMoNb-Al y, consistentemente con estos valores de acidez, los mejores resultados catalíticos en la oxidación del DFS al DFSO se obtuvieron con PMoNb-SiAl-4 y PMoNb-Si. El mismo comportamiento de acidez y capacidad oxidativa se observa para la serie equivalente del PMo.

Por otro lado, se observó que PMoNb-SiAl-4 es un catalizador más activo que PMo-SiAl-4 a pesar de que este último posee una acidez levemente mayor, lo cual se relaciona con la diferencia de E_{abs} de los HPAs que constituyen la fase activa (**Sección III - 1.1.2**). Además, se sabe que la reducibilidad del Nb depende del entorno del mismo y que, por ejemplo, la misma aumenta al pasar de los óxidos de Nb máxicos a los soportados, tal como estudiaron diversos investigadores al emplear Nb sobre MCM-41 o sobre SBA-3 en la oxidación de ciclohexeno y diversos sulfuros orgánicos en fase líquida [18,20–22]. Además, otras investigaciones sobre la actividad de las especies superficiales de Nb en reacciones con metanol como sustrato, muestran que cuando el Nb es soportado sobre sílice se produce la oxidación del metanol obteniéndose formaldehído y formiato de metilo, pero cuando los soportes empleados son titanía, zirconia o alúmina, el producto principal de la reacción es el dimetil éter, lo cual indica que la naturaleza del soporte también influye fuertemente en las propiedades redox de las especies superficiales de Nb [18,23,24]. Estas variaciones en la actividad de los catalizadores son debidas principalmente a cambios en la densidad electrónica de los sitios activos, lo cual depende de [22]:

- el tamaño de poro;
- el ángulo de enlace X-O-Nb, donde X en nuestros catalizadores puede ser Si, Al ó Mo;
- efectos estéricos y de difusión del sustrato y del intermediario en la reacción en fase líquida;
- propiedades ácido-base que dependen del carácter covalente o iónico de los enlaces metal-O, por ejemplo, la generación de especies $\text{Nb}^{\delta+}$ que no están coordinadamente saturadas pueden actuar como “trampas” para especies donoras de electrones;
- la estabilidad de las especies activas.

De los resultados obtenidos, puede concluirse que al emplear los soportes mixtos de sílice y alúmina para incluir a los HPAs se producen catalizadores heterogéneos que poseen

excelentes propiedades como para ser empleados en reacciones de oxidación de sulfuros. El soporte más adecuado para los HPAs resulta ser SiAl-4 pues posee una elevada proporción de sílice en la cual la fase activa es estable, pero a su vez este óxido mixto conteniendo sílice y alúmina debido a sus propiedades tales como elevada densidad de sitios ácidos [9,10] aumenta la actividad del catalizador en la reacción estudiada, siendo PMoNb-SiAl-4 el catalizador que posee una mayor actividad en la oxidación del DFS.

4.3. Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura en fase heterogénea

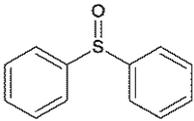
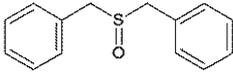
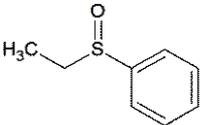
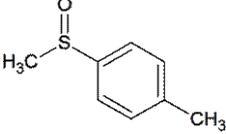
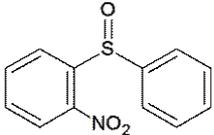
En esta sección se evalúa la actividad catalítica de PMo-SiAl-4 en la reacción de oxidación selectiva de diferentes sulfuros, al sulfóxido o la sulfona correspondiente. Se empleó para la síntesis de los sulfóxidos las condiciones de reacción de la **Experiencia 35** (25 °C, 0,5320 g de catalizador, 1 mmol del sulfuro, 8 ml de etanol y 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno), y para la síntesis de las sulfonas las condiciones de reacción de la **Experiencia 44** (50 °C, 0,2660 g de catalizador, 1 mmol del sulfuro, 8 ml de etanol y 7,5 mmol de peróxido de hidrógeno), ya que estas condiciones dieron los mejores resultados en la oxidación del DFS con este catalizador.

Estas experiencias fueron descritas en la **Sección II - 3.4.5**. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas. Los porcentajes de conversión y selectividad se obtuvieron mediante medidas en el CG.

Como se muestra en las **Tabla III-25 y III-26**, PMo-SiAl-4 pudo utilizarse en la oxidación de sulfuros de diferente estructura, en condiciones eco-amigables, exhibiendo excelentes resultados en términos de conversión y selectividad y mostrando un incremento en su capacidad catalítica con respecto a PMo-Si (**Sección III - 2.2, Tabla III-10**) y PMo-Al (**Sección III - 3.2, Tabla III-18**).

Los diferentes productos de oxidación fueron identificados mediante el empleo de patrones disponibles en nuestro laboratorio, excepto tioxanten-9-ona-S,S-dióxido del cual se realizó el análisis de ^1H y ^{13}C NMR. En las **Figura III-101 y III-102** se muestran los espectros de NMR obtenidos para esta sulfona y las asignaciones correspondientes a sus señales, pudiéndose apreciar una elevada pureza de esta sulfona y que las señales observadas se corresponden correctamente con el análisis realizado y con los valores reportados en bibliografía [25].

Tabla III-25. Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura al sulfóxido correspondiente utilizando PMo-SiAl-4 como catalizador^a

Reactivo	Producto	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad (%) ^b
Difenil sulfuro		6	98,0	95,0
Dibencil sulfuro		1	100 ^c	100 ^c
Etil fenil sulfuro		3	100	84,0
Metil <i>p</i> -tolil sulfuro		2	100	97,0
Fenil 2-nitrofenil sulfuro ^d		4	100	91,0

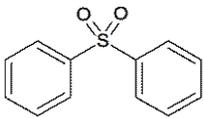
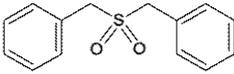
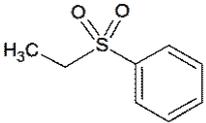
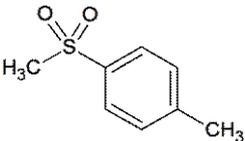
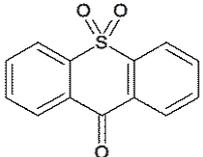
^a 0,5320 g de catalizador, 1 mmol del sulfuro, 8 ml de etanol (96% p/V), 1,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 25 °C

^b Medido por CG

^c Este compuesto se descompone con la temperatura, por lo cual no se pudo seguir la reacción por CG. Se siguió por CCD.

^d En esta síntesis se emplearon las condiciones de reacción correspondientes a la obtención de sulfonas debido a que este sulfuro es más difícil de oxidar: 0,2660 g de catalizador, 1 mmol del sulfuro, 8 ml de etanol (96% p/V), 7,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 50 °C.

Tabla III-26. Oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura a la sulfona correspondiente utilizando PMo-SiAl-4 como catalizador^a

Reactivo	Producto	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%) ^b	Selectividad (%) ^b
Difenil sulfuro		4	100	92,0
Dibencil sulfuro		2	100 ^c	100 ^c
Etil fenil sulfuro		2	100	100
Metil <i>p</i> -tolil sulfuro		2,5	100	98,0
Tioxanten-9-ona ^d		18	100	100

^a 0,2660 g de catalizador, 1 mmol del sulfuro, 8 ml de etanol (96% p/V), 7,5 mmol de peróxido de hidrógeno (35% p/V), 50 °C

^b Medido por CG

^c Este compuesto se descompone con la temperatura, por lo cual no se pudo seguir la reacción por CG. Se siguió por CCD.

^d En esta reacción se utilizó THF como solvente debido a la baja solubilidad del reactivo en etanol

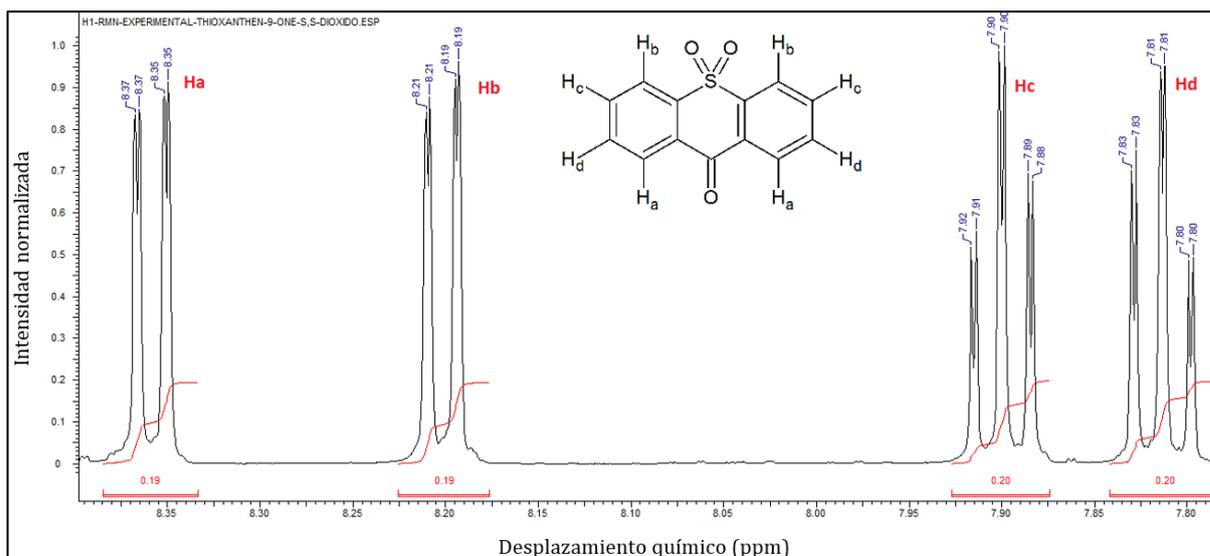


Figura III-101. Espectro de ^1H NMR de tioxanten-9-ona-S,S-dióxido

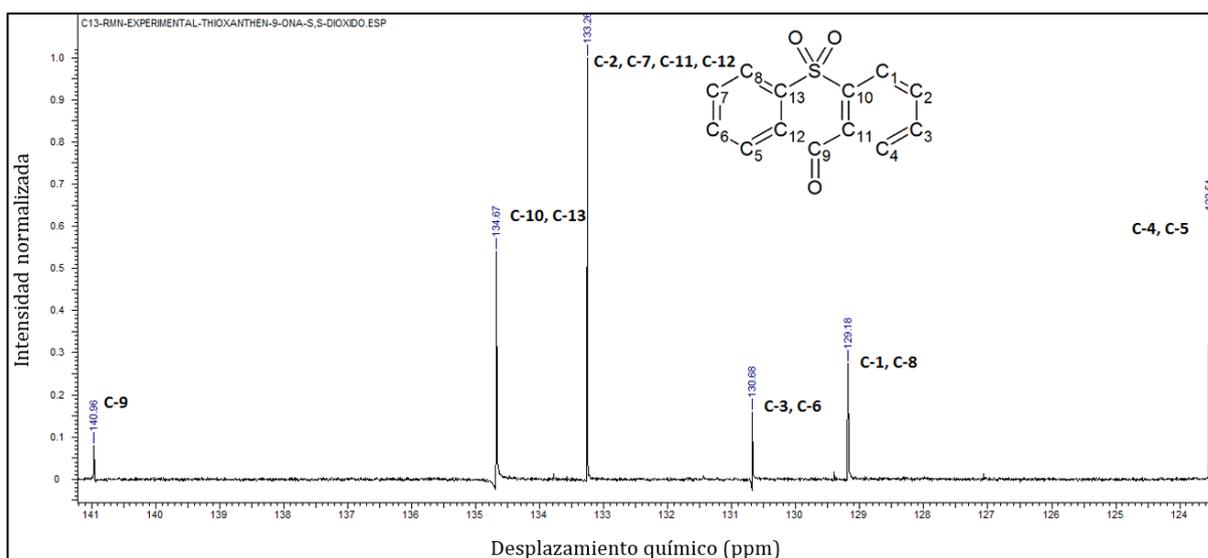


Figura III-102. Espectro de ^{13}C NMR de tioxanten-9-ona-S,S-dióxido

En las **Figura III-99** y **III-100** se compararon los catalizadores que contienen PMo y PMoNb incluidos en los diferentes soportes: SiO_2 , Al_2O_3 , SiAl-1 y SiAl-4, donde puede apreciarse con claridad que el HPA más activo en la reacción de oxidación del DFS es el PMoNb y por consiguiente, se obtienen valores de conversión muy elevados en tiempos de reacción cortos al emplear como catalizador el PMoNb incluido pero a la vez se pierde selectividad hacia el primer producto de la oxidación (DFSO). Recordando el mecanismo propuesto de oxidación de sulfuros y sulfóxidos en la **Sección I - 5.2** (**Figura I-16** y **Figura I-17**) y la diferente reactividad que presentan los sulfuros y los sulfóxidos siendo

que los primeros se oxidan por intermedio de electrófilos, y en cambio los sulfóxidos pueden oxidarse tanto por medio de electrófilos como nucleófilos, el hecho de que el PMoNb sea un catalizador más activo que PMo pero menos selectivo hacia el DFSO podría indicar que la oxidación del sulfóxido a la sulfona no está sucediendo solamente por un ataque nucleofílico, sino que a este mecanismo puede sumarse la oxidación por medio de electrófilos ya que especies del tipo $Nb^{\delta+}$ en el catalizador, que no están coordinadamente saturadas, pueden actuar como “trampas” para especies donoras de electrones [22]. Y, claramente, este comportamiento de los catalizadores que poseen Nb también explica su mayor capacidad oxidativa en la oxidación del sulfuro al sulfóxido, ya que esta reacción sucede por medio de un ataque electrofílico hacia el sulfuro nucleófilo, tal como encontraron Maksimchuk y col. [26] en su trabajo donde muestran que la protonación del HPA dopado con Nb activa el H_2O_2 mediante la generación de una especie hidroperoxo intermediaria que favorece la transferencia de O hacia el nucleófilo.

Finalmente, se debe considerar que la estructura del sulfuro que se está oxidando influye en la reacción debido a que la densidad de carga sobre el átomo de azufre afecta su reactividad hacia la oxidación. Por ejemplo, los sulfuros alquílicos se oxidan al sulfóxido correspondiente con mayor facilidad que los sulfuros aromáticos debido a que generan mayor densidad de carga negativa sobre el átomo de azufre. También, la presencia de sustituyentes atractores de electrones disminuye la densidad de carga negativa del átomo de azufre y por lo tanto disminuye la selectividad hacia el sulfóxido y aumenta la selectividad hacia la sulfona [27,28]. Una evidencia clara de esta tendencia puede verse en la **Tabla III-25** pues para realizar la oxidación del fenil 2-nitrofenil sulfuro al sulfóxido correspondiente debieron utilizarse condiciones de reacción mucho más enérgicas que las empleadas en las síntesis de los otros sulfóxidos. También, puede verse en la **Tabla III-26** que la oxidación de tioxanten-9-ona necesita condiciones enérgicas y es muy difícil conseguir una buena selectividad al sulfóxido.

4.4. Bibliografía

- [1] K. Nomiya, M. Miwa, Structural stability index of heteropoly- and isopoly-anions, *Polyhedron*. 3 (1984) 341–346.
- [2] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 183–197.
- [3] J.R. Martínez, F. Ruiz, Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja, *Rev. Mex. Fis.* 48 (2002) 142–149.
- [4] S. Musić, D. Dragčević, S. Popović, Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminum hydroxide, *Mater. Lett.* 40 (1999) 269–274.
- [5] M. Jafar Tafreshi, Z. Masoomi Khanghah, Infrared spectroscopy studies on Sol-Gel prepared alumina powders, *Medziagotyra*. 21 (2015) 28–31.
- [6] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov, I. Holclajtner-Antunović, Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by Sol-Gel method, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 465–470.
- [7] D.N. Zambrano, M.O. Gosatti, L.M. Dufou, D.A. Serrano, M.M. Guraya, B. Characteriza, A.D.T. An, Nanostructure of Gamma-Alumina Prepared by a Modified Sol-Gel Technique, *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Mater. Metall. Eng.* 10 (2016) 655–660.
- [8] S.P. Dubey, A.D. Dwivedi, M. Sillanpää, H. Lee, Y.N. Kwon, C. Lee, Adsorption of As(V) by boehmite and alumina of different morphologies prepared under hydrothermal conditions, *Chemosphere*. 169 (2017) 99–106.
- [9] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins' *Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, 2010.
- [10] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [11] P.P. Nampi, P. Moothetty, W. Wunderlich, F.J. Berry, M. Mortimer, N.J. Creamer, K.G. Warrior, High-surface-area alumina-silica nanocatalysts prepared by a hybrid Sol-Gel route using a boehmite precursor, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 4047–4052.

- [12] P. Villabrille, G. Romanelli, N. Quaranta, P. Vázquez, An efficient catalytic route for the preparation of silyl ethers using alumina-supported heteropolyoxometalates, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 379–386.
- [13] M.B. Colombo Migliorero, V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, Preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica en reacciones de oxidación de sulfuros, del ácido fosfomolibdico incluido en un soporte mixto de sílice y alúmina, 106 (2019) 47–55.
- [14] R.W.N.D. Filho, G. De Araujo Rocha, C.R. Montes, A.C. Vieira-Coelho, Synthesis and characterization of boehmites obtained from gibbsite in presence of different environments, *Mater. Res.* 19 (2016) 659–668.
- [15] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., Elsevier, 1990.
- [16] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 630–619.
- [17] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So, Models for heteropoly blues. degrees of valence trapping in vanadium(IV)- and molybdenum(V)-substituted Keggin anions, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 417–421.
- [18] M. Ziolek, Niobium-containing catalysts - The state of the art, *Catal. Today.* 78 (2003) 47–64.
- [19] P. Brandão, A. Philippou, J. Rocha, M.W. Anderson, Dehydration of alcohols by microporous niobium silicate AM-11, *Catal. Letters.* 80 (2002) 99–102.
- [20] J. Xin, J. Suo, X. Zhang, Z. Zhang, Novel efficient synthesis of glycol monoethers over a niobium-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve, *New J. Chem.* 24 (2000) 569–570.
- [21] B. Kilos, A. Tuel, M. Ziolek, J.C. Volta, New Nb-containing SBA-3 mesoporous materials- Synthesis, characteristics, and catalytic activity in gas and liquid phase oxidation, *Catal. Today.* 118 (2006) 416–424.
- [22] I. Nowak, B. Kilos, M. Ziolek, A. Lewandowska, Epoxidation of cyclohexene on Nb-

- containing meso- and macroporous materials, *Catal. Today*. 78 (2003) 487–498.
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61.
- [24] Y. Uehara, T. Fujita, M. Iwami, S. Ushioda, Single NbO nano-crystal formation on low temperature annealed Nb(0 0 1) surface, *Surf. Sci.* 472 (2001) 59–62.
- [25] M. Jereb, Highly atom-economic, catalyst- and solvent-free oxidation of sulfides into sulfones using 30% aqueous H₂O₂, *Green Chem.* 14 (2012) 3047–3052.
- [26] N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov, V.Y. Evtushok, I.D. Ivanchikova, Y.A. Chesalov, R.I. Maksimovskaya, O.A. Kholdeeva, A. Solé-Daura, J.M. Poblet, J.J. Carbó, Relevance of protons in heterolytic activation of H₂O₂ over Nb(V): Insights from model studies on Nb-substituted polyoxometalates, *ACS Catal.* 8 (2018) 9722–9737.
- [27] J.R. Lindsay Smith, B.C. Gilbert, A. Mairata i Payeras, J. Murray, T.R. Lowdon, J. Oakes, R. Pons i Prats, P.H., Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 251 (2006) 114–122.
- [28] V. Palermo, Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros, Universidad Nacional de La Plata, 2012.

IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este Trabajo de Tesis se sintetizaron materiales compuestos por heteropoliácidos basados en el ácido fosfomolibdico y dopados con V o Nb, que fueron incluidos en matrices de sílice, alúmina y mixtas de sílice y alúmina empleando el método Sol-Gel. Los materiales sintetizados fueron empleados como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de sulfuros en fase líquida.

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante análisis elemental por ICP-OES e ICP-MS, espectroscopía UV-vis, análisis termogravimétrico, ^{31}P NMR, FT-IR, XRD, titulación potenciométrica, microscopías SEM y TEM, adsorción/desorción de N_2 , y su actividad catalítica fue testeada en la reacción de oxidación selectiva de DFS a DFSO.

En la primera parte de esta Tesis se trabajó con los nuevos HPAs dopados con Nb en su forma másica y se los compararon con PMo comercial, y un HPA dopado con V que ya ha sido extensamente estudiado por nuestro grupo de trabajo. Con respecto a la preparación de los HPAs dopado con Nb, se testearon diversas condiciones de síntesis (tiempos de reacción, cantidad de Nb_2O_5 y cantidad de H_3PO_4 empleadas en la síntesis) obteniéndose cinco HPAs conteniendo Nb. De estos cinco catalizadores se seleccionó a PMoNb para incluirlo en los diferentes soportes y obtener catalizadores heterogéneos debido a que el mismo posee excelentes propiedades que lo hacen apto para emplearse en reacciones de oxidación (tales como su elevada acidez y su baja E_{abs}), y a que se comprobó mediante ^{31}P NMR y FT-IR que este HPA posee una estructura primaria Keggin. Con respecto a PMoNb-ii, PMoNb-iii, PMoNb-iv y PMoNb-v, éstos presentan en sus espectros de ^{31}P NMR y FT-IR algunas señales que no corresponden a la estructura Keggin y que pueden deberse a la formación de especies diferentes.

En la segunda parte de este Trabajo de Tesis, con el conocimiento de que la sílice es un excelente soporte para los HPAs ya que la estructura primaria de los mismos es estable en esta matriz, se procedió a realizar la inclusión de los HPAs en este soporte mediante el método Sol-Gel obteniéndose así los catalizadores heterogéneos a base de sílice. La formación de la estructura silíceo de estos materiales se comprobó mediante FT-IR, XRD y microscopías SEM y TEM, y se verificó la correcta incorporación de la fase activa por ICP-MS. Además, los sólidos silíceos obtenidos presentan la misma coloración que la fase activa, aunque más tenue, lo cual nos indicaría que la misma se mantiene estable en este soporte.

Con respecto a la cantidad de fase activa incorporada, se prepararon catalizadores con tres concentraciones diferentes de fase activa y se concluyó que la cantidad óptima es 15% p/p dado que con una concentración menor disminuye la actividad del catalizador, y en cambio si se incorpora demasiada cantidad de fase activa en la sílice se producen aglomerados de HPA en los poros del soporte y el catalizador obtenido no resultó estable cuando se testeó su reuso.

Entre los catalizadores sintetizados empleando sílice como soporte, los mejores resultados se obtuvieron al utilizar PMoV-Si con una conversión del DFS de 100% y una selectividad hacia el DFSO de 98,2% a las 6 h de reacción, y también se consiguieron excelentes resultados al emplear PMoNb-Si donde a las 4 h de reacción la conversión y la selectividad fueron 92,0% y 93,9%, respectivamente. Por otro lado, se observó que los HPAs incluidos en sílice son catalizadores más activos que los HPAs máxicos, lo cual se atribuye a la interacción entre la fase activa con los silanoles del soporte y al proceso de difusión que sucede al emplear los catalizadores silíceos que son materiales porosos con elevada área superficial.

A continuación, se realizó la inclusión de los HPAs en alúmina esperando que las propiedades de este soporte, como por ejemplo su elevada acidez, puedan tener una influencia positiva en la capacidad oxidativa de los catalizadores preparados. Las condiciones de síntesis empleadas fueron dirigidas a obtener una estructura de bohemia, y mediante los análisis de XRD y FT-IR se comprobó que se obtuvo la estructura buscada en los materiales Al₂O₃, PMo-Al, PMoV-Al y PMoNb-Al.

Con respecto a la actividad catalítica, se observó que la alúmina, a diferencia de la sílice, tiene una ligera actividad catalítica en la reacción de oxidación del DFS, y al utilizar los catalizadores con los HPAs incluidos en alúmina se obtuvieron elevados valores de conversión en las primeras horas de reacción pero luego la oxidación prácticamente se detiene, lo cual se adjudica a la baja estabilidad de la estructura primaria Keggin del HPA en la matriz de alúmina, es decir la fase activa se desestabiliza en gran medida en este soporte. El mejor resultado se obtuvo empleando como catalizador PMoNb-Al: a las 2 h de iniciada la reacción se obtuvo 90,4% de conversión con una selectividad hacia el DFSO del 87,0% y a las 5 h se llega a una conversión del 100% pero con una selectividad de sólo 73,5% hacia el DFSO.

Todos los sólidos sintetizados a base de alúmina son sólidos blancos, es decir que, a diferencia de lo sucedido en los catalizadores silíceos, en este caso se perdió la coloración característica de la fase activa, lo cual indica que la estructura primaria Keggin no se mantendría estable y por consiguiente el cromóforo del HPA desaparece. La desestabilización de la estructura primaria de los HPAs cuando están incluidos en alúmina se atribuye a la gran cantidad de grupos hidroxilos libres que posee la bohemita los cuales interactúan con el HPA generando su depolimerización parcial hacia la especie $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, o su descomposición total hasta las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y PO_4^{3-} . A su vez, la elevada actividad de estos catalizadores en las primeras horas de la reacción también se atribuye a estos grupos hidroxilo libres que interactúan con el HPA generando un elevado movimiento de electrones.

Por último, buscando obtener un soporte en el que los HPAs sean estables y la actividad del catalizador heterogéneo sea mayor que la de los materiales silíceos, se realizó la síntesis de los catalizadores con los HPAs incluidos en soportes mixtos de sílice y alúmina. Mediante las caracterizaciones realizadas, se observó que todos los materiales mixtos obtenidos están compuestos de una mezcla de fases de sílice amorfa y bohemita y que en ninguno de los casos se formó un aluminosilicato. Con respecto a las condiciones de síntesis, se determinó que para obtener soportes uniformes que permitan una adecuada incorporación de la fase activa, los mismos deben sintetizarse a partir los precursores de ambos óxidos (TEOS y TSBAI) y no empleando sólo un precursor y un óxido preparado previamente.

El soporte mixto que resultó más adecuado para los HPAs fue SiAl-4 pues posee una elevada proporción de sílice en la cual la fase activa es estable, pero a su vez este óxido mixto conteniendo sílice y alúmina debido a sus propiedades tales como elevada densidad de sitios ácidos, aumenta la actividad del catalizador en la reacción estudiada. Los mejores resultados se obtuvieron empleando PMo-SiAl-4 con el cuál a las 5 h de reacción la conversión fue de 98,1% y la selectividad hacia el DFSO de 93,0%, y con PMoNb-SiAl-4 cuyos valores de conversión y selectividad a las 3 h de reacción fueron de 91,8 y 94,5%, respectivamente. Ambos catalizadores pudieron ser recuperados del medio de reacción y reutilizados, sin pérdida considerable de su actividad catalítica.

Cabe aclarar que el catalizador con PMoV incluido en el soporte mixto no resultó muy activo en la reacción estudiada, y esto se atribuye a que este HPA se desestabiliza debido a la alta acidez del soporte.

Por último, se debe destacar que el catalizador PMo-SiAl-4 pudo emplearse en la oxidación selectiva de una gran variedad de sulfuros, al sulfóxido y/o la sulfona correspondiente.

Puede concluirse que los dos mejores soportes para realizar la inclusión de los HPAs y emplearlos en la oxidación selectiva de DFS a DFSO son SiO₂ y SiAl-4, y los catalizadores que resultaron más activos fueron PMoNb-Si con el cual se obtuvo un 92,0% de conversión y 93,9% de selectividad a las 4 h de comenzada la reacción, y PMoNb-SiAl-4 con el cual se obtuvo a las 3 h de comenzada la reacción una conversión de 91,8% y una selectividad de 94,5% hacia el DFSO. La elevada actividad catalítica de estos materiales se atribuye al bajo valor de E_{abs} de PMoNb, y a la elevada acidez de PMoNb-Si y PMoNb-SiAl-4. Además, ambos catalizadores pudieron ser recuperados del medio de reacción y reutilizados, observándose una buena estabilidad del catalizador en al menos cuatro ciclos de reacción para PMoNb-Si y en al menos dos ciclos de reacción para PMoNb-Si-Al-4.

Siendo que el principal objetivo de este trabajo de Tesis fue el desarrollo de una metodología de síntesis de compuestos orgánicos de interés que involucre el menor impacto ambiental posible, cabe destacar que se logró cumplir con varios de los *principios de la Química Verde*. Primero, en la síntesis Sol-Gel de los catalizadores se incorpora el HPA en el paso de síntesis del soporte por lo cual se cumple el principio de *economía atómica*, y además las únicas sustancias auxiliares empleadas son agua y etanol que son *sustancias auxiliares seguras*. Por otro lado, en las reacciones de oxidación no se forman derivados temporales (se *minimiza la derivatización*) y al emplear etanol como solvente y peróxido de hidrógeno como agente oxidante estamos *previniendo* la formación de residuos tóxicos que se hubieran formado empleando los agentes oxidantes clásicos, es decir, generamos de esta manera una *ruta sintética menos* peligrosa. Además, gracias al *uso de catálisis* para la síntesis de sulfóxidos y sulfonas se consiguió realizar un *diseño energético eficiente* para obtener estos productos a temperatura ambiente o con un calentamiento leve. Con respecto al monitoreo de las experiencias, debido a que en las reacciones de oxidación de sulfuros los únicos productos obtenidos son el sulfóxido y la sulfona, las reacciones pueden *monitorearse en tiempo real* mediante CCD empleando patrones. Por último, la elección de todos los reactivos empleados para las síntesis de los catalizadores y para las reacciones de oxidación de sulfuros se realizó pensando en *minimizar las posibilidades de accidentes químicos* tales como explosiones o emanaciones.

Se espera a futuro poder continuar con esta línea de investigación para profundizar el estudio estructural de los HPAs dopados con Nb, y de la metodología de síntesis de los mismos y de otros HPAs dopados a la vez con V y Nb. También, se espera poder emplear los catalizadores PMoNb-Si y PMoNb-SiAl-4 en la oxidación selectiva de sulfuros de diferente estructura que sean de interés para la industria, y en otro tipo de reacciones tales como las síntesis de tetrahidropiridinas sustituidas mediante una reacción pentacomponente (**Figura IV-1**) en las que se utilizaría el catalizador tanto para la síntesis de estos compuestos complejos como para la posterior oxidación selectiva de los grupos S del producto (**Figura IV-2**). Por último, se espera poder realizar los ensayos adecuados para corroborar la estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción, principalmente de PMoNb-SiAl-4 para el cuál previo a que se decretara el Aislamiento Social Preventivo y Obligatorio se había planteado testearlo manteniéndolo con agitación por 24 h en el medio de reacción, sin DFS, y pasado ese tiempo aislarlo y verificar la presencia de PNBMo en el solvente restante mediante UV-vis o ICP.

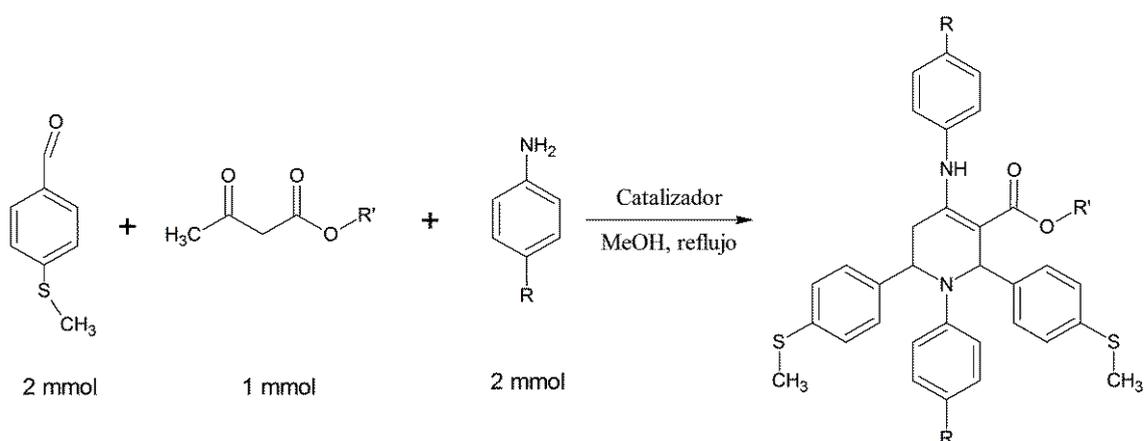


Figura IV-1. Síntesis pentacomponente de tetrahidropiridinas sustituidas

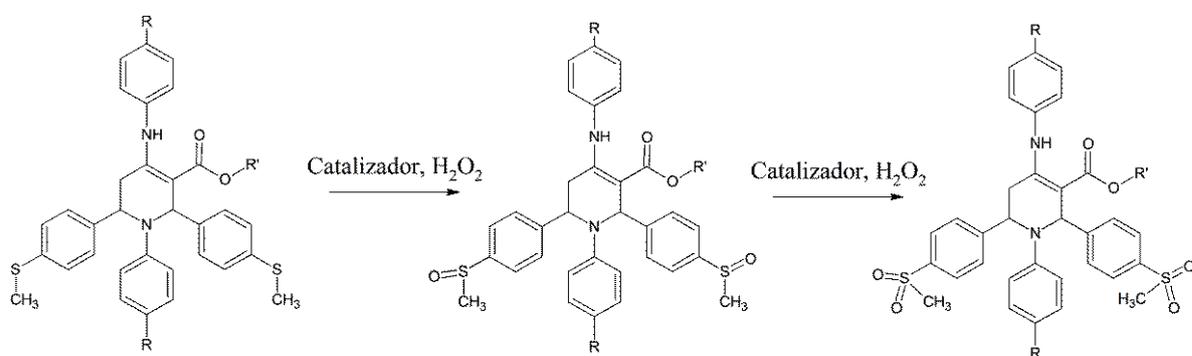


Figura IV-2. Oxidación de tetrahidropiridinas sustituidas

V. APÉNDICES

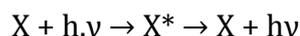
Apéndice I - Fotografías digitales

Las fotografías digitales se realizaron utilizando un celular Motorola modelo Moto g(6) play, con una cámara de 13 Megapíxeles.

Apéndice II - Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

El **espectro visible** comprende la región de longitud de onda (λ) entre 400 y 700 nm. Cuando la luz blanca (que contiene todas las λ) pasa a través de un objeto que es transparente a ciertas λ pero que absorbe otras, el medio aparece coloreado. Como sólo las λ transmitidas llegan al ojo, éstas indican el color del objeto, el cual es complementario a la luz que absorbe el mismo. La región del **espectro ultravioleta** está comprendida entre los 200 y 400 nm de λ .

La espectrofotometría de absorción UV-vis (o espectroscopía electrónica) se basa en la absorción de radiación UV y visible por un analito, originándose un estado excitado (un electrón de valencia se mueve desde su estado basal a un estado energético más alto) que luego elimina su exceso de energía como radiación UV ($h\nu$):



Esta diferencia de energía está dada por:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

dónde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

Las leyes fundamentales de absorción de la radiación son la Ley de Bouger-Lambert y la Ley de Beer, las cuáles se combinan en la Ley de Bouger-Lambert-Beer o **Ley de Lambert-Beer** la cual establece que la proporción de radiación absorbida por un soluto que se encuentra disuelto en un solvente transparente es independiente de la intensidad de la luz incidente, y es proporcional al número de moléculas absorbentes que están en el camino de la radiación:

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \varepsilon CL$$

Donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, I la intensidad de la radiación transmitida, ϵ es la absorptividad molar, C la concentración del soluto (en moles por litro), L la longitud del camino óptico (en cm) y A la absorbancia.

El espectro UV-vis es un gráfico de absorbancia (A) o transmitancia (I_0/I) en función de la longitud de onda. Cuanto menor sea la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado de una transición, mayor será la longitud de onda de absorción.

En la **Figura V-1** se muestra una representación esquemática de un espectrofotómetro UV-vis de doble haz, donde puede apreciarse que las partes que componen este equipo son:

- La *fente de radiación*, la cual debe tener intensidad suficiente para ser detectada y medida, debe ser estable y reproducible, y puede ser continua (por ejemplo de H_2 o D_2) o de líneas (por ejemplo una lámpara de cátodo hueco).
- El *sistema monocromador*, el cual se encarga de reducir la radiación incidente a un pequeño rango de λ (idealmente a una sola λ).
- La *celda* en donde se coloca la muestra, la cual debe permitir el paso de la radiación sin absorberla o dispersarla; las más habituales son las celdas de cuarzo y su longitud normalmente es de 1 cm.
- El *detector* el cual debe poder detectar la señal producida en la experiencia y traducirla a una señal eléctrica que pueda ser registrada.
- El *sistema de registro* que nos da acceso al espectro obtenido para la muestra analizada.

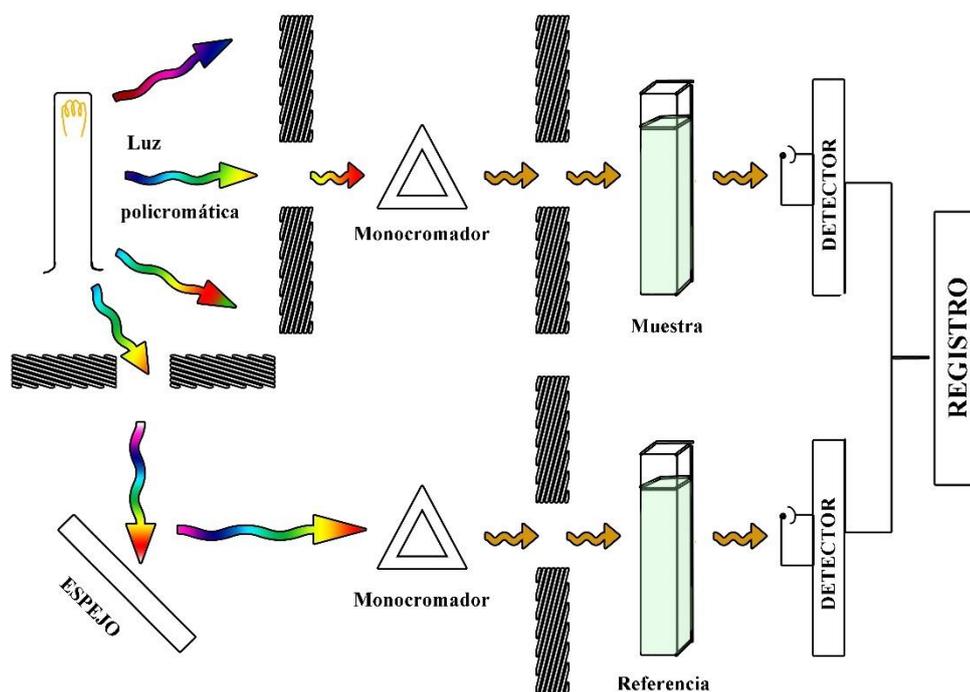


Figura V-1. Representación de un espectrofotómetro UV-vis de doble haz†⁴

Bibliografía

B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, Vogel's. Textbook of practical organic chemistry. 5th ed., Longman Scientific & Technical, England, 1989.

†⁴ "Espectrofotómetro de doble haz"
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Espectrofotometro_de_doble_haz.jpg), por Breto. Licencia mediante CC BY-SA 3.0.

Apéndice III - Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente ICP-MS es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o partes por trillón). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra (**Figura V-2**).

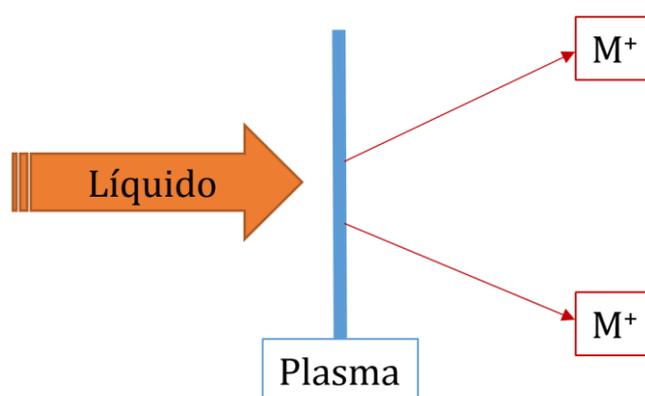


Figura V-2. Fundamento de la técnica ICP-MS

En la espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), se introduce una solución de la muestra en el núcleo de plasma de argón acoplado inductivamente (ICP) que, a la elevada temperatura que alcanza (8000 K), genera la excitación térmica de la muestra la cual emite luz en sus longitudes de onda características. Esta luz se enfoca en la ranura de entrada del espectrómetro y pasa a través de una rejilla de difracción que la resuelve en el espectro de sus longitudes de onda constituyentes. Dentro del espectrómetro, esta luz difractada luego se separa y se recoge por longitud de onda y se amplifica para producir una medición de intensidad que se puede convertir en una concentración elemental al compararla con los estándares de calibración (**Figura V-3**).

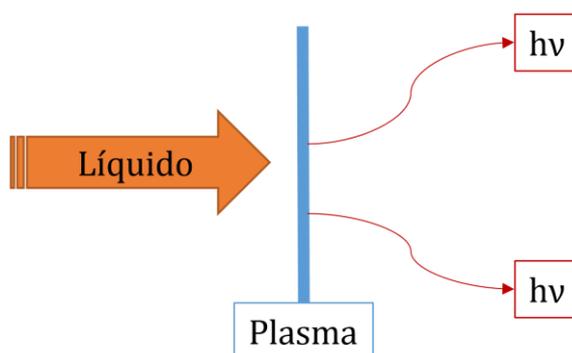


Figura V-3. Fundamento de la técnica ICP-OES

Tabla V-1. Límites de detección de los elementos de interés

Elemento	Límite de detección por ICP-MS ($\mu\text{g/g}$ de muestra)	Límite de detección por ICP-OES ($\mu\text{g/g}$ de muestra)
P	0,5	50
Mo	0,05	5
V	0,05	2,5
Nb	0,05	25

Las principales limitaciones de estas técnicas espectroscópicas son:

- Los espectros de emisión son complejos y las interferencias entre los elementos son posibles si la longitud de onda del elemento de interés es muy cercana a la de otro elemento.

- En la espectrometría de masas, la determinación y cuantificación de ciertos elementos puede verse afectada por la interferencia de las especies poliatómicas, los elementos de la matriz y los elementos atmosféricos.
- La muestra a analizar debe ser completamente digerida o disuelta antes del análisis para determinar los elementos de interés.

Bibliografía

<https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-de-masas-de-plasma-icp-ms> (agosto de 2020)

<https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/inductively-coupled-plasma-icp-oes/> (agosto de 2020)

<https://www.eag.com/techniques/mass-spec/inductively-coupled-plasma-icp-ms/> (agosto de 2020)

Apéndice IV - Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la variación de peso que sufre una muestra a medida que se incrementa la temperatura, en una atmósfera controlada. Es una técnica cuantitativa ya que los cambios que se producen en la muestra derivan en variaciones de peso que son registradas directamente. La curva termogravimétrica representa el peso (absoluto o porcentual) como función de la temperatura o el tiempo, y provee información sobre la estructura de la muestra, su grado de hidratación y su estabilidad térmica. La temperatura a la que ocurre una transformación térmica se define de manera más clara al representar la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG), que además permite distinguir la presencia de procesos solapados.

Bibliografía

Brown, M.E., Introduction to Thermal analysis: Techniques and Applications. 2nd ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001.

Apéndice V - Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (^{31}P NMR)

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico de análisis no destructivo, que permite determinar la estructura del compuesto en estudio, y es aplicable a aquellos núcleos que posean espín nuclear distinto de cero, los cuales tendrán un momento magnético y uno angular.

En un experimento de NMR se irradia el núcleo en estudio con una radiación tal que resulte en una transición de un nivel de energía bajo a otro más elevado, y esta diferencia de energía (ΔE) entre dos orientaciones de spin depende de dónde está ubicado el átomo en la molécula debido a que cada núcleo sufre los efectos de los campos magnéticos de sus núcleos vecinos. Estas diferencias de energías se detectan en el experimento de NMR y proveen información de la variedad de tipos de núcleos presentes en la molécula.

Cada núcleo que posee un spin diferente de cero crea un campo magnético el cual crea un dipolo magnético. La magnitud del dipolo está dada por el momento magnético nuclear μ . En ausencia de un campo magnético aplicado estos núcleos se orientan aleatoriamente, y cuando se les aplica un campo magnético los núcleos se orientan en relación al mismo. El número de orientaciones que cada núcleo puede adoptar está limitado por el número cuántico de spin, y es igual a $2I + 1$, entonces los núcleos con $I = \frac{1}{2}$ tienen sólo dos orientaciones posibles en el campo magnético que son $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, y éstas orientaciones se asocian a diferentes niveles de energía. La diferencia de energía entre los dos estados de spin depende de la magnitud del campo magnético aplicado y de μ . Entonces, la frecuencia ν de radiación necesaria para producir una transición entre dos niveles de energía está dada por la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{\mu B_0}{hI}$$

donde B_0 es la fuerza del campo magnético externo, h es la constante de Planck e I es el número cuántico de spin. Entonces, cuanto mayor es el campo magnético aplicado mayor es ΔE , y por consiguiente se necesitará una mayor frecuencia de radiación para efectuar la transición entre los dos niveles energéticos.

En un espectro de NMR los datos son reportados en base desplazamiento químico (δ), el cual relaciona la resonancia observada para la muestra que se está analizando con un compuesto patrón. El desplazamiento químico está asociado con la protección del campo magnético externo que se produce por los electrones de los núcleos vecinos al que se está

analizando, y puede tener diferentes valores en diferentes partes de la molécula, y también depender de la orientación de la molécula respecto del campo externo aplicado.

Bibliografía

B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, Vogel's. Textbook of practical organic chemistry. 5th ed., Longman Scientific & Technical, England, 1989.

Apéndice VI - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una muestra, esta radiación puede ser absorbida por la muestra (generalmente de forma parcial), dispersada o re-emitida, con o sin cambio en la λ . Como consecuencia de la interacción se puede originar un cambio en las propiedades de la radiación, sin necesidad de producirse absorción y emisión.

Una molécula posee varios tipos de energía: energía de traslación, energía rotacional, energía vibracional, y energía electrónica, la cual es el potencial asociado a la distribución de las cargas eléctricas negativas (electrones) con relación al núcleo positivo. Entonces, la energía interna E_{int} de la molécula es: $E_{\text{int}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$. Una molécula no puede poseer una cantidad arbitraria de E_{int} , sólo puede existir en ciertos estados de energía permitidos, es decir, la energía está cuantizada.

Si una molécula va a absorber energía para pasar a un estado energético superior, debe absorber la cantidad definida para la transición. Esta cuantización establece la selectividad que poseen las moléculas para absorber energía radiante. Al irradiar una molécula con un haz de radiación policromático, las moléculas sólo absorberán aquellas λ que correspondan a la diferencia de energía entre dos estados permitidos de la molécula.

La absorción de radiación infrarroja está asociada con las diferencias de energía entre los estados vibracionales de la molécula analizada. La región del espectro infrarrojo que se emplea usualmente está comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Los dos tipos principales de vibraciones moleculares son las deformaciones de los enlaces del tipo estiramiento y flexión. El estiramiento es la vibración a lo largo del enlace entre dos átomos, que genera que la longitud de este enlace varíe. La flexión, en cambio, es la variación en el ángulo del enlace.

Mientras que los modos vibracionales involucran de hecho el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo. Estas

frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes, de la estructura del resto de la molécula, y es lo que hace a esta técnica tan valiosa para la determinación de los diferentes grupos funcionales que componen la muestra a analizar.

Con respecto al espectro vibracional que se obtiene en el análisis de un compuesto hay que tener en cuenta que, dado que cada cambio vibracional está acompañado por un número de cambios rotacionales, en el espectro IR obtenido se verán bandas en lugar de líneas. Los espectros IR se expresan como absorbancia ($A = \log_{10} (I_0/I)$) o transmitancia ($T = I_0/I$) en función de la frecuencia (en cm^{-1}).

Bibliografía

B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, Vogel's. Textbook of practical organic chemistry. 5th ed., Longman Scientific & Technical, England, 1989.

Apéndice VII - Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X de polvos es una técnica analítica no destructiva y versátil ampliamente utilizada para la caracterización estructural de sólidos.

El fenómeno de difracción es la interferencia que ocurre en la onda con la que se irradia la muestra a analizar, como resultado de la interacción entre esta radiación y los electrones de los átomos del objeto que se encuentra en el camino de la onda. Entonces, cuando la radiación incide sobre la muestra, los rayos X se dispersan elásticamente, es decir, sin cambios en su energía. Si pensamos en esta dispersión como equivalente a la reflexión de dos planos de átomos paralelos y adyacentes que están separados por una distancia d , entonces el ángulo θ al cuál ocurre la interferencia constructiva que da lugar al máximo de difracción, entre ondas de longitud de onda λ , está dada por la Ecuación de Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$ (**Figura V-4**), donde n es un número entero.

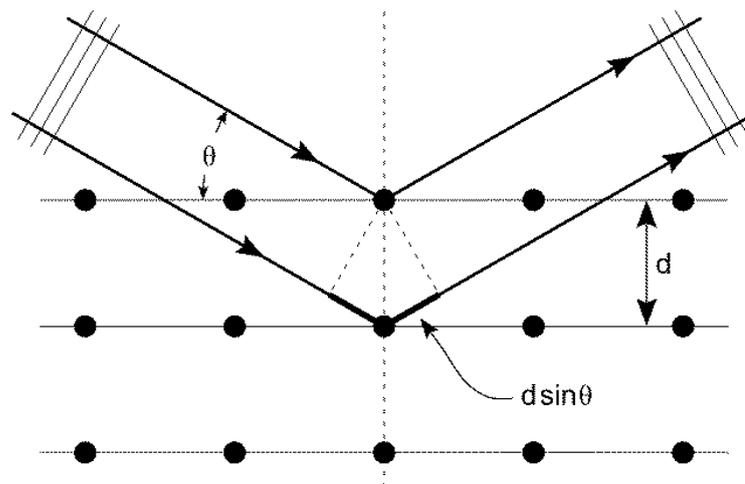


Figura V-4. Difracción y ecuación de Bragg^{†5}

Por lo tanto, un haz de rayos X que incide sobre un compuesto cristalino con una matriz ordenada de átomos producirá un conjunto de máximos de difracción, denominado patrón de difracción, con cada máximo, o reflexión, ocurriendo en un ángulo correspondiente a una

^{†5} “Bragg diffraction 2” (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg), por Hydrargyrum (<https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Hydrargyrum>). Licencia mediante CC BY-SA 3.0.

separación diferente de planos de átomos, d , en el cristal. Las principales técnicas de rayos X son la “difracción de rayos X de polvos” y la “difracción monocristalina”.

Entre las aplicaciones que tiene la difracción de rayos de polvos pueden enumerarse:

- identificación de compuestos,
- identificación de las diferentes fases presentes en la muestra,
- determinación de la pureza de una muestra,
- determinación y refinamiento de los parámetros de la red cristalina,
- determinación del tamaño de cristal
- determinación de la estructura *ab initio*.

Bibliografía

P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, 2010.

Apéndice VIII - Titulación potenciométrica

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es ampliamente utilizado para una determinación rápida y comparativa de la acidez de una gran variedad de muestras.

La experiencia se realiza suspendiendo la muestra sólida a analizar en un solvente no acuoso (por ejemplo acetonitrilo) y luego se realiza la titulación empleando una solución de una amina (por ejemplo *n*-butilamina) en el mismo solvente no acuoso, midiendo mediante un electrodo cómo va variando el potencial a medida que la titulación avanza, siendo este potencial dependiente del entorno en el cual el electrodo está inmerso.

La medida del potencial (voltaje) es función del volumen de agente titulante, y entonces la curva de titulación obtenida es el potencial de electrodo medido (E , en mV) en función de los meq de base agregados por gramo de sólido (es decir, por g de muestra). Entonces, la fuerza ácida máxima de los sitios superficiales está dada por el valor máximo de potencial inicial del electrodo, y luego el valor donde se alcanza el *plateau* indica el número de sitios ácidos totales. Con respecto a la fuerza ácida de los sitios superficiales, la misma se asigna en alguno de los siguientes rangos:

- sitio muy débil: $E < -100$ mV,
- sitio débil: $-100 < E < 0$ mV,
- sitio fuerte: $0 < E < 100$ mV,
- sitio muy fuerte: $E > 100$ mV.

Bibliografía

G.P. Ruby Cid, Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts, Appl. Catal. 14 (1985) 15–21.

P. Vázquez, L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres, M. Blanco, Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of *o*-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanediones, Appl. Catal. A Gen. 235 (2002) 233–240.

Apéndice IX - Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) se emplea para crear imágenes magnificadas de la muestra analizada “revelando” de esta manera información de escala microscópica tal como su tamaño, forma y composición.

El principio de funcionamiento de este microscopio involucra bombardear la muestra con un haz de electrones primarios acelerados, el cuál es colimado mediante un sistema de lentes electromagnéticas hasta alcanzar, en la superficie de la muestra, un diámetro de entre 10 y 500 nm. La muestra, luego de ser bombardeada, absorbe electrones y emite:

- rayos X característicos de los elementos presentes,
- electrones secundarios de baja energía,
- electrones retrodispersados,

Las diferentes interacciones entre el haz y la muestra dependen de la energía del haz incidente y de diferentes factores del analito tales como su número atómico, la topografía de la muestra, cristalinidad, propiedades electromagnéticas, etc. Por otro lado, si se está estudiando un material aislante debe considerarse que cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra se produce una acumulación de electrones generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que conduce a una distorsión en la imagen obtenida, pero esto puede evitarse si se cubre la muestra con una fina capa de un material conductor tal como oro, carbono, etc.

Sobre la composición del microscopio electrónico de barrido, el mismo posee:

- un *detector* que es utilizado para los electrones secundarios denominado centellador fotomultiplicador, el cual produce una señal eléctrica que posibilita la formación de la imagen de la muestra;
- el sistema de visualización de imágenes compuesto por con dos tubos de rayos catódicos, uno para la observación directa y otro para el registro (fotográfico o digital);
- el sistema de bobinas deflectoras que se encargan de realizar el barrido del haz de electrones sobre la superficie de la muestra, sincronizado con el haz de electrones del tubo de rayos catódicos del sistema de visualización de imágenes, gracias a lo

cual se consigue una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra y la pantalla fluorescente del tubo;

- un sistema de alto vacío que mantiene la columna electrónica y la cámara porta muestra a presiones que alcanzan los 10^{-5} Torr.

Las principales ventajas del microscopio de barrido son su alta resolución (hasta $\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional a la imagen y la facilidad en la preparación de las muestras.

Por otro lado, el análisis EDS o EDAX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) consiste en analizar los rayos X emitidos por la muestra e identificarlos en base a sus valores de longitud de onda, con lo cual se puede realizar, si la muestra es homogénea y presenta una superficie plana, un análisis semicuantitativo de la composición elemental de la muestra.

Bibliografía

J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2018.

Apéndice X - Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por su nombre en inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica microscópica directa que se emplea para realizar el análisis morfológico y estructural de la muestra en estudio.

En el análisis mediante TEM se emplea un haz electrónico generado por un filamento caliente, al cual se lo hace pasar a través de dos electrodos y de la lente de un condensador. De esta manera se crean rayos paralelos que impactan sobre la muestra, donde son dispersados. Estos rayos dispersados son conducidos desde la muestra hacia la lente del objetivo donde se forma la imagen. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra. Además, tal como en SEM, con esta técnica también es posible el análisis mediante la microsonda de electrones (EDS).

Mediante TEM la máxima resolución alcanzable es de aproximadamente 0,1 nm, lo cual es mayor que la máxima resolución alcanzable por SEM (~ 1 nm).

Bibliografía

C.B.C. David B. Williams, *Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science*, 2nd ed., Springer, 2009.

Apéndice XI - Determinación de las propiedades texturales

El método BET (desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller), se emplea comúnmente para analizar las propiedades texturales de muestras sólidas, como por ejemplo su área superficial específica y distribución de poros. Consiste en medir la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato con una capa de espesor molecular y volumen de monocapa (V_m). El área superficial es entonces igual al V_m multiplicada por el área cubierta por el volumen unitario del gas. El N_2 es uno de los gases más comúnmente empleados en esta experiencia, y empleando este gas el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 V_m (cm^3 (CNTP)/g)$$

donde: 4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 .

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Luego se introduce el N_2 gaseoso el cual es adsorbido por la muestra. Los cambios de presión que se producen son registrados por transductores, y de esta manera es posible calcular los volúmenes de gas y por consiguiente la cantidad de nitrógeno adsorbido.

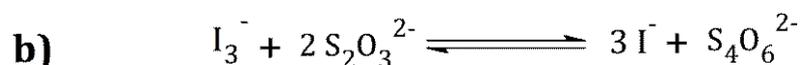
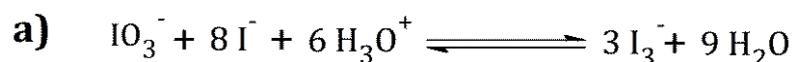
Bibliografía

F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications. Academic Press, San Diego, 1999.

Apéndice XII - Yodovolumetría

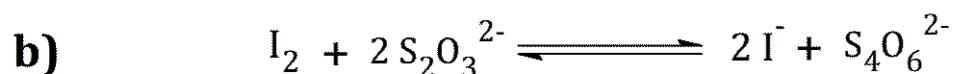
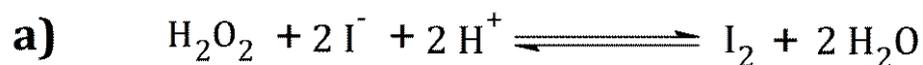
La valoración mediante yodovolumetría es ampliamente utilizada en la determinación cuantitativa de diversos agentes oxidantes. Es un método indirecto que tiene lugar en dos etapas. Inicialmente se estandariza una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) mediante titulación contra una solución de un patrón primario, el iodato de potasio (KIO_3). A continuación, se emplea la solución estandarizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para titular el agente oxidante que se quiere valorar, por ejemplo, peróxido de hidrógeno.

La estandarización de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se realiza de la siguiente manera. Primero se pesa en balanza analítica de precisión el KIO_3 , se prepara una solución de este patrón en agua, y ésta se coloca en un erlenmeyer junto con una solución de yoduro de potasio (KI) y ácido clorhídrico concentrado. La reacción entre estos reactivos en el erlenmeyer genera la formación de I_3^- (**Esquema V-1-a**) el cuál es valorado con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (**Esquema V-1-b**).



Esquema V-1. Estandarización de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Una vez que se conoce la concentración exacta de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, puede emplearse para valorar la solución del agente oxidante. Por ejemplo, para valorar una solución de H_2O_2 se coloca esta solución en un erlenmeyer junto con KI y H_2SO_4 de concentración conocida y se deja reaccionar con agitación por 40 minutos para que se genere el I_2 (**Esquema V-2-a**) el cual es luego valorado con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (**Esquema V-2-b**).



Esquema V-2. Estandarización de la solución de H₂O₂

En las titulaciones descritas el punto final se alcanza cuando desaparece el color amarillo de la solución. Este punto se aprecia mejor si se añade una solución de almidón el cual forma un complejo de color azul oscuro con el yodo. Entonces, el punto final se alcanza cuando desaparece el color azul con el agregado de un ligero exceso del reactivo valorante (Na₂S₂O₃). Este indicador de almidón debe añadirse al erlenmeyer una vez que se ha consumido la mayor parte del yodo ya que, si se añade demasiado pronto, el I⁻ se absorbe sobre el indicador y se llega muy lentamente al punto final, siendo muy difícil detectarlo.

Bibliografía

D.C. Harris, Análisis Químico Cuantitativo, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992.

Apéndice XIII - Cromatografía gaseosa (CG)

La cromatografía gaseosa (CG) es una de las técnicas analíticas de separación de más amplia utilización debido a su gran capacidad de separación y su elevada sensibilidad.

En este tipo de cromatografía la fase móvil (FM) es un gas inerte, siendo los más habituales H₂, N₂, He y Ar, y la fase estacionaria (FE) puede ser un sólido (cromatografía gas-sólido, CGS) o un líquido (cromatografía gas-líquido, CGL). Para que una sustancia pueda ser arrastrada por un flujo de gas, debe poder disolverse al menos parcialmente en dicho gas, por lo que la mezcla que se quiere separar debe ser volátil para poder ser analizada por esta técnica. La CG es aplicable para la separación y el análisis de mezclas cuyos componentes tengan puntos de ebullición de hasta 300-400 °C y que sean térmicamente estables. En la CGL los componentes de la mezcla se separan según su presión de vapor (P_v), y en cambio en la CGS los analitos se separan según su diferente adsorbabilidad en la FE.

En la **Figura V-5** se muestra una representación del equipo de cromatografía gaseosa, donde puede apreciarse que sus componentes fundamentales son:

- la fuente del gas inerte con sus reguladores de presión y flujo
- el sistema de inyección compuesto por la microjeringa, el septum y el sistema de vaporización de la muestra
- el horno termostatzado y la columna cromatográfica
- el sistema de detección
- el sistema de registro

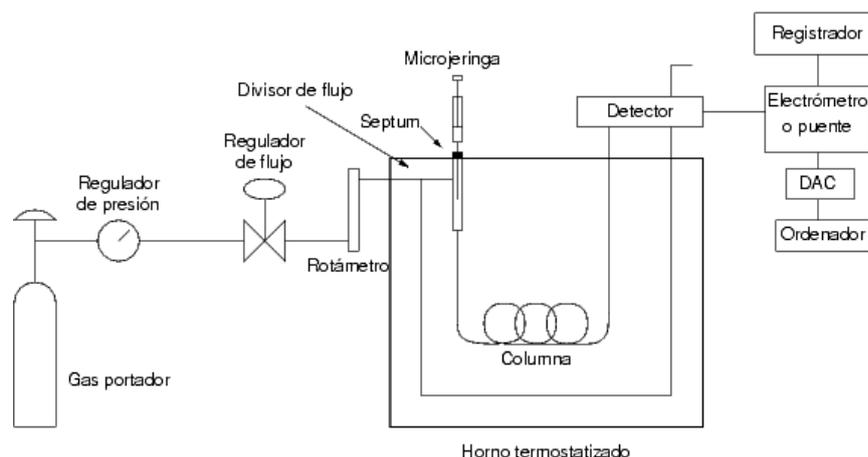


Figura V-5. Representación de un cromatógrafo gaseoso†⁶

Entonces, para realizar la separación de una mezcla mediante una CGL lo que se hace es inyectar utilizando una microjeringa una pequeña cantidad de la muestra a separar (del orden de los microlitros) en el inyector del cromatógrafo. El inyector rápidamente vaporiza la muestra y la incorpora a la corriente del gas portador. Este gas inerte fluirá a una temperatura elevada (la cual fue programada en el equipo con anterioridad), y esta corriente de gas recorre la columna cromatográfica “arrastrando” los componentes de la mezcla y generando su separación por medio de un mecanismo de partición (de acuerdo a sus P_v). La velocidad del gas portador a través de la columna cromatográfica se controla mediante válvulas que suministran un caudal constante cuando las columnas son del tipo “empaquetadas”, o mediante válvulas que mantienen constante la presión en la cabeza de la columna si es el caso de un “sistema capilar”.

El horno termostatzado mantiene la columna a una temperatura estable y permite programar las “rampas de temperatura” adecuadas para la separación de diferentes tipos de mezclas. Los componentes, una vez separados, llegarán al detector que se encuentra al final de la columna cromatográfica.

Entre los detectores más habituales se encuentran el detector de ionización de llama, el detector de conductividad térmica, el detector de captura electrónica, el detector de nitrógeno-fósforo, el detector fotométrico de llama, el detector de fotoionización, etc. El detector de ionización de llama es uno de los más empleados y es selectivo hacia los

†⁶ “Cromatógrafo de gases diagrama” (https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Cromatografo_de_gases_diagrama.png), por Skaller. Licencia mediante CC BY-SA 3.0.

compuestos que presentan enlaces C-H lo cual lo hace útil para la detección de sustancias orgánicas. En este tipo de detectores, se mezcla H₂ con el gas inerte de la columna y la mezcla se quema en una cámara con exceso de aire, siendo luego recogidos los iones generados en un colector polarizado que mide la corriente iónica que se establece entre la punta del quemador y el electrodo colector. El detector de ionización de llama es unas 1000 veces más sensible que el detector de conductividad térmica para la mayoría de los compuestos, siendo 1 nanogramo la cantidad mínima detectable.

Bibliografía

https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf (agosto de 2020)

F.W. Rowland, La práctica de la cromatografía de gases. 2nd ed., Hewlett-Packard Co., 1977.

VI. PUBLICACIONES Y CURSOS REALIZADOS

1. Publicaciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo de Tesis

1.1. Publicación de trabajos en capítulos de libros

- Autores: Valeria Palermo, M. Belén Colombo Migliorero, Patricia G. Vázquez, Peter Langer, Gustavo P. Romanelli
Año: 2019
Título del trabajo: Síntesis y caracterización de nuevas 1,2,5,6-tetrahidropiridinas polisustituidas mediante una reacción multicomponente
Libro: XXXII Congreso Argentino de Química, ISBN 978-987-47159-0-6
Con referato

- Autores: M. Belén Colombo Migliorero, Sandra M. Bonilla Castañeda, Sergio A. Fernandes, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2019
Título del trabajo: Síntesis y caracterización de un nuevo catalizador heterogéneo: Calix[4]areno funcionalizado con grupos sulfónicos incluido en una matriz de sílice-titania
Libro: XXXII Congreso Argentino de Química, ISBN 978-987-47159-0-6
Con referato

- Autores: María Leticia Lafuente, María Belén Colombo Migliorero
Año: 2019
Título del trabajo: Implementación del Laboratorio Virtual como complemento de los Trabajos Prácticos en cátedras del Área Química Orgánica
Libro: Memorias de las 2º Jornadas sobre las Prácticas Docentes en la Universidad Pública, ISBN 978-950-34-1796-6
Con referato

1.2. Publicación de trabajos en revistas científicas

- Autores: M. Belén Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez
Título del trabajo: New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: application in selective sulfoxidation
Enviado a la revista "Catalysis Today" (marzo 2020)

- Autores: M. Belén Colombo Migliorero, Sandra M. Bonilla Castañeda, Sergio A. Fernandes, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2020
Título del trabajo: Síntesis y caracterización de calix[4]areno funcionalizado con grupos sulfónicos incluido en una matriz de sílice-titania
Revista: Journal of the Argentine Chemical Society, 107 (1), 87-101
Con referato

- Autores: M. Belén Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez
Año: 2019
Título del trabajo: Preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica en reacciones de oxidación de sulfuros, del ácido fosfomolibdico incluido en un soporte mixto de sílice y alúmina
Revista: Journal of the Argentine Chemical Society, 106 (1), 47-55
Con referato

- Autores: M. Belén Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Edwin A. Alarcón Durango, Aída L. Villa Holguín, Patricia G. Vázquez, Ángel G. Sathicq, Gustavo P. Romanelli
Año: 2018
Título del trabajo: Green and efficient synthesis of flavones and chromones using heteropolyacids as catalyst in glycerol
Revista: Letters in Organic Chemistry, 15 (10) (2018), 826-832
Con referato

- Autores: M. Belén Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2017
Título del trabajo: Valorization of citrus waste: use in catalysis for the oxidation of sulfides
Revista: Journal of Renewable Materials, 5 (3-4) (2017), 167-173
Con referato

- Autores: Valeria Palermo, Katerine Igal, María B. Colombo Migliorero, Angel G. Sathicq, Nancy Quaranta, Patricia G. Vazquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2017
Título del trabajo: Valorization of different wastes and their use for the design of multifunctional eco-catalysts
Revista: Waste and Biomass Valorization, 8 (1) (2017), 69-83
Con referato

- Autores: Romina Frenzel, María B. Colombo Migliorero; Valeria Palermo; Gustavo Romanelli, Patricia Vázquez
Año: 2016
Título del trabajo: Heteropoliácidos modificados con niobio incluidos en una matriz de sílice como catalizadores en la oxidación selectiva de difenil sulfuro.
Revista: The Journal of the Argentine Chemical Society, 103 (1-2) (2016), 05-024
Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Cintia C. Santiago, Agustín Ponzinibbio
Año: 2015
Título del trabajo: Actividad catalítica de PEG-SO₃H en reacciones de acetilación
Revista: Investigación Joven, 2 (2) (2015), 59-60
Con referato

1.3. Publicación de resúmenes en actas de congreso

- Autores: Felipe Cordero, María B. Colombo, Katerine Igal, Romina A. Arreche
Año: 2018
Título del trabajo: Sílice Sol-Gel obtenida a partir de residuos orgánicos
Congreso: Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2018
Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez
Año: 2018
Título del trabajo: Síntesis y caracterización de materiales mixtos de sílice y alúmina como soporte de heteropoliácidos dopados con V y Nb
Congreso: Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2018
Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2017
Título del trabajo: Oxidación selectiva de sulfuros en condiciones eco-amigables, utilizando como catalizador ácido fosfomolibdico encapsulado en un material compuesto de sílice y alúmina
Congreso: XXI Simposio Nacional de Química Orgánica
Con referato

- Autores: Eliana R. Nope Vargas, Luisa F. Gutiérrez, María B. Colombo Migliorero, Angel G. Sathicq, José J. Martinez Zambrano, Gustavo P. Romanelli.
Año: 2017
Título del trabajo: Síntesis multicomponente de 4H-piranos usando decaniobato como catalizador básico
Congreso: XXI Simposio Nacional de Química Orgánica
Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2017
Título del trabajo: Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica del ácido fosfomolibdico encapsulado en un material compuesto de sílice y alúmina
Congreso: XX Congreso Argentino de Catálisis
Con referato

- Autores: Romina Frenzel, María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo Romanelli, Patricia Vázquez
Año: 2016
Título del trabajo: Heteropoliácidos modificados con niobio incluidos en una matriz de sílice como catalizadores en la oxidación selectiva de difenil sulfuro
Congreso: XXI Congreso Argentino de Química
Con referato

- Autores: Belén Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Patricia Vázquez
Año: 2016
Título del trabajo: Valorization of citric waste: use as support of heteropolyacid in the catalytic oxidation of sulfides
Congreso: 7th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry in San José, Costa Rica
Con referato

- Autores: Valeria Palermo, María B. Colombo Migliorero, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Año: 2016
Título del trabajo: Empleo de residuos cítricos como soportes catalíticos en la oxidación selectiva de difenil sulfuro
Congreso: 4º Taller Argentino de Ciencias Ambientales (IV TACA - 2016)
Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Cintia C. Santiago, Agustín Ponzinibbio
Año: 2015
Título del trabajo: Actividad catalítica de PEG-OSO₃H en reacciones de glicosidación y acetilación de azúcares
Congreso: XX Simposio Nacional de Química Orgánica
Con referato

1.4. Publicación de trabajos en memorias de Jornadas

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez.
Año: 2017
Título del trabajo: Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica del ácido fosfomolibdico encapsulado en un material compuesto de sílice y alúmina
Jornadas: IV Jornadas en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
Sin referato
- Autores: Valeria Palermo, María B. Colombo Migliorero, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez.
Año: 2017
Título del trabajo: Valorización de residuos cítricos. Empleo en catálisis heterogénea para la oxidación selectiva de difenil sulfuro
Jornadas: IV Jornadas en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
Sin referato
- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez.
Año: 2016
Título del trabajo: Síntesis y caracterización de un nuevo heteropoliácido conteniendo niobio como catalizador heterogéneo en la oxidación selectiva de difenil sulfuro

Jornadas: XXIV Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM - Desafios Contemporâneos dos Jovens Investigadores no Desenvolvimento da Ciência na América Latina

Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez.

Año: 2016

Título del trabajo: Optimización de la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro, empleando como catalizador un nuevo heteropoliácido dopado con niobio incluido en una matriz silícea

Jornadas: VI Jornadas de Ingeniería Química Sustentable

Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez

Año: 2015

Título del trabajo: Síntesis y caracterización de catalizadores conteniendo heteropoliácidos incluidos en una matriz de sílice y alúmina

Jornadas: Primeras Jornadas de Tesistas de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP

Sin referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Cintia C. Santiago, Agustín Ponzinibbio

Año: 2015

Título del trabajo: Actividad catalítica de PEG-SO₃H en reacciones de acetilación

Jornadas: III Jornadas en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"

Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Cintia C. Santiago, Agustín Ponzinibbio

Año: 2015

Título del trabajo: PEG-SO₃H como catalizador ácido reutilizable en reacciones de glicosidación y acetilación de azúcares

Jornadas: VI Jornadas de Jóvenes Investigadores y Extensionistas

Con referato

- Autores: María B. Colombo Migliorero, Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez.

Año: 2015

Título del trabajo: Síntesis y caracterización de un nuevo heteropoliácido conteniendo niobio como catalizador en la oxidación de difenil sulfuro

Jornadas: V Jornadas de Ingeniería Química Sustentable

Con referato

2. Cursos de posgrado realizados durante el transcurso de este trabajo de Tesis

- Nombre: Problemáticas político-pedagógicas de la educación superior
Duración: Septiembre-Noviembre de 2018
Asistido o aprobado: Aprobado
Institución: Universidad Nacional de La Plata
Carga horaria: 30 h
No incluido en el doctorado
- Nombre: Educación a distancia y nuevas tecnologías en la enseñanza universitaria
Duración: Agosto-Noviembre de 2017
Asistido o aprobado: Aprobado
Institución: Universidad Nacional de La Plata
Carga horaria: 16 h
No incluido en el doctorado
- Nombre: Desarrollo e innovación curricular
Duración: Agosto-Octubre de 2017
Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Universidad Nacional de La Plata

Carga horaria: 25 h

No incluido en el doctorado

- Nombre: Aplicaciones de Resonancias Magnéticas

Duración: Marzo de 2015

Asistido o aprobado: Asistido

Institución: Universidad Nacional del Litoral, ciudad de Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

Carga horaria: 30 h

No incluido en el doctorado

- Nombre: Métodos Modernos en Síntesis Orgánica

Duración: Noviembre de 2015

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP

Carga horaria: 15 h

- Nombre: Comunicación Pública de la Ciencia

Duración: Agosto-Octubre de 2015

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Facultad de Ciencias Exactas y Facultad de Periodismo y Comunicación Social de la UNLP

Carga horaria: 40 h

- Nombre: Séptima escuela de síntesis de materiales: procesos Sol-Gel

Duración: Septiembre-Octubre de 2015

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA

Carga horaria: 90 h

- Nombre: Química Verde. El gran desafío para un desarrollo sostenible

Duración: Agosto de 2015

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP

Carga horaria: 75 h

- Nombre: Método de Rietveld Aplicado a Difracción de Rayos x de Polvos

Duración: Junio de 2015

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP

Carga horaria: 30 h

3. Estadías de investigación

- Estadía de Investigación en el exterior subsidiado y acreditado por UNLP

Lugar: Laboratorio de Química Supramolecular e Biomimética do Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. (Bajo la supervisión de S.A. Fernandes)

Período: Abril 2018

4. Distinciones

- Primer Premio en el área “Química Industrial y Ciencias de los Materiales”

Evento: XXXII Congreso Argentino de Química 2019

Título del trabajo: Síntesis y caracterización de un nuevo catalizador heterogéneo: calix[4]areno funcionalizado con grupos sulfónicos incluido en una matriz de sílice-titania

Autores: María B. Colombo Migliorero, Sandra M. Bonilla Castañeda, Sergio A. Fernandes, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli