



***UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA***

***FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS***

***DEPARTAMENTO DE QUÍMICA***

Trabajo de Tesis Doctoral

---

**“CATALIZADORES A BASE DE XEROGELES  
DE TITANIA, MODIFICADOS CON CERIO,  
VANADIO O HETEROPOLICOMPUESTOS,  
PARA OXIDACIONES ECOCOMPATIBLES  
DE COMPUESTOS FENOLICOS”**

---

Lic. Magdalena Palacio

Directora: Dra. Carmen V. Cáceres  
Co-Directora: Dra. Paula I. Villabrille

Año 2015

*El presente trabajo para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) fue realizado en el “Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. Jorge Ronco”, CINDECA.*

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP*

*Bajo la dirección de la Dra. Carmen V. Cáceres  
y la codirección del Dra. Paula I. Villabrille*

## **Agradecimientos**

*Es difícil resumir en unos pocos párrafos el camino recorrido en estos años, con sus vivencias, anécdotas, alegrías y tristezas, hasta concretar hoy este trabajo de tesis. Y sin lugar a dudas, es imposible nombrar a todas y cada una de las personas que de alguna manera colaboraron con este proyecto. Sin embargo, no puedo dejar de nombrar a aquellas personas, sin quienes este trabajo no hubiera sido posible.*

*En primer lugar quiero agradecer sincera y afectuosamente a las Dras. Carmen Cáceres y Paula Villabrille, no sólo por enseñarme y guiarme durante este trabajo, sino también por su paciencia y comprensión como directoras de esta tesis, de quienes sigo aprendiendo a recorrer el camino de la investigación, pero también a compatibilizar el trabajo con el arte de ser mujer, madre, hija y amiga. Estaré eternamente agradecida por la oportunidad que me dieron.*

*Quisiera agradecer además, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas que me fueron otorgadas para la realización de este trabajo.*

*También quiero agradecer a la Dra. Patricia Vázquez y al Dr. Gustavo Romanelli por su aporte, al personal del CINDECA, por su compañerismo, servicio, ayuda, charlas, almuerzos y estar siempre dispuestos a darme una mano.*

*A los evaluadores de esta Tesis, los Dres. Virginia Cagnoli, Maria Alicia Volpe y Agustín Ponzinibbio, por los aportes que propiciaron la mejora del manuscrito.*

*A mis amigos de toda la vida, a mis amigos de la facultad, de la cátedra, de softbol, del CINDECA, del barrio, por comprender mis ausencias, por alentarme, escucharme y estar siempre dispuestos a tenderme una mano amiga para lo que fuera necesario.*

*Y quiero cerrar esta breve reseña de agradecimientos con el mayor de todos, el agradecimiento a mi familia. A mis padres, quienes me enseñaron que siempre se debe seguir adelante, con honestidad y trabajo; y que están siempre dispuestos a colaborar para que yo cumpla mis sueños y objetivos. Ellos son como siempre el pilar fundamental de mis logros y mi vida. Gracias por todo lo que me han dado y me siguen dando hoy en día. A mi hija Amandita y mi compañero Pata, que han sido parte de esto, adaptándose a mis ausencias, mis horarios, y absolutamente a todo.*

*GRACIAS a todos aquéllos que sin ser nombrados, conforman esa lista interminable de personas que han formado parte de este camino.*

*Magdalena*

# ÍNDICE

OBJETIVOS	
A. Objetivo General .....	I
B. Objetivos Específicos .....	I
RESUMEN .....	II
CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN	
1.1. Tecnologías Limpias y Química Verde.....	1
1.1.1. Principios de la Química Verde .....	2
1.1.2. Ecocompatibilidad de un proceso químico .....	4
1.2. Catálisis y Catalizadores .....	6
1.2.1. Catálisis Heterogénea .....	6
1.2.2. Diseño del Catalizador.....	6
1.2.3. Sólidos como Catalizadores Heterogéneos.....	8
1.2.4. Procesos Sol-Gel .....	9
1.2.4.1. Parámetros que afectan a las reacciones del proceso Sol-Gel.....	11
1.2.5. Óxidos Mixtos.....	12
1.2.6. Óxidos Metálicos.....	13
1.2.6.1. Titanio .....	13
1.2.6.2. Cerio.....	14
1.2.6.3. Vanadio .....	15
1.2.7. Heteropoliácidos.....	16
1.2.7.1. Estructura de los Heteropoliácidos .....	16
1.2.7.2. Comportamiento catalítico de los HPA en sistemas heterogéneos .....	21
1.2.7.3. Fosfomolibdatos .....	23
1.2.7.4. Propiedades de los Heteropoliácidos .....	24
1.2.8. Heteropoliácido-Soporte.....	27
1.3. Oxidaciones Ecocompatibles.....	29
1.3.1. Uso de oxidantes de bajo impacto ambiental.....	30
1.3.2. Uso de solventes de baja toxicidad .....	30
1.3.3. Uso de condiciones suaves de energía.....	31
1.3.4. Oxidación de Fenoles e importancia de las Quinonas.....	32
CAPÍTULO 2- EXPERIMENTAL	
2.1. Síntesis de los Catalizadores por el Método Sol-Gel.....	36
2.1.1. Cerio-Titanio .....	36
2.1.2. Vanadio-Titanio .....	36
2.1.3. Titania .....	37
2.1.4. Heteropolioxomolibdatos inmovilizados en Titania .....	38
2.2. Técnicas de caracterización de los materiales .....	38
2.2.1. Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier- FT-IR.....	39
2.2.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa - DRS.....	39
2.2.3. Difracción de Rayos X - DRX .....	40
2.2.4. Determinación de las Propiedades Texturales .....	40

2.2.5. Espectroscopía Raman.....	40
2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido – SEM-EDAX.....	41
2.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión - TEM.....	41
2.2.8. Titulación Potenciométrica.....	41
2.2.9. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ( <sup>31</sup> P MAS NMR).....	42
2.3. Test Catalítico.....	42
2.3.1. Técnicas utilizadas para seguimiento de reacción.....	43
2.3.1.1. Cromatografía Capa Delgada (CCD).....	43
2.3.1.2. Cromatografía Gaseosa (CG).....	43
2.3.1.3. Espectroscopía UV-vis.....	45
2.3.2. Aislamiento del producto de reacción.....	45
2.3.3. Técnicas utilizadas para la identificación de productos.....	46
2.3.3.1. Cromatografía Gaseosa-Espectrometría Masa (CG-EM).....	46
2.3.3.2. Resonancia Magnética Nuclear ( <sup>13</sup> C-NMR y <sup>1</sup> H-NMR).....	46
2.4. Procesamiento y titulación yodométrica de las soluciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	46
CAPÍTULO 3- CATALIZADORES CERIO-TITANIO	
3.1. Síntesis de los catalizadores.....	47
3.2. Test Catalítico.....	48
3.3. Medidas de Actividad y Selectividad. Correlación con las propiedades de los catalizadores.....	49
3.3.1. Efecto de la temperatura del tratamiento térmico.....	49
3.3.2. Efecto del pH de preparación.....	56
3.3.3. Efecto del contenido de Cerio.....	62
3.4. Estudio de la estabilidad de los catalizadores.....	68
3.5. Eficiencia del sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Xerogel.....	68
3.6. Efecto del cambio de solvente.....	69
3.7. Conclusiones.....	73
CAPÍTULO 4- CATALIZADORES VANADIO-TITANIO	
4.1. Síntesis de los xerogeles.....	75
4.2. Test Catalítico.....	76
4.3. Caracterización de los catalizadores y evaluación de su actividad.....	76
4.3.1. Influencia de la temperatura de calcinación.....	76
4.3.2. Influencia de la concentración de vanadio.....	84
4.3.3. Estudio de la heterogeneidad del catalizador.....	93
4.4. Comparación entre el comportamiento catalítico de los xerogeles cerio-titanio y vanadio-titanio como catalizadores.....	94
4.5. Oxidación de otros sustratos fenólicos.....	101
4.6. Conclusiones.....	104
CAPÍTULO 5- OXIDACIÓN DE 2,3,6-TRIMETILFENOL A 2,3,5-TRIMETIL- <i>p</i> -BENZOQUINONA UTILIZANDO CATALIZADORES CERIO-TITANIO Y VANADIO-TITANIO	
5.1. Ensayos de optimización de condiciones de reacción.....	106
5.1.1. Relación catalizador/sustrato.....	107

5.1.2. Tiempo óptimo de reacción .....	108
5.1.3. Relación sustrato/agente oxidante .....	108
5.1.4. Ensayo control.....	110
5.2. Síntesis de la 2,3,5-trimetil- <i>p</i> -benzoquinona.....	110
5.3. Interacción xerogel/oxidante .....	112
5.4. Mecanismo de la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ empleando catalizadores cerio-titanio y vanadio-titanio .....	118
5.5. Estabilidad de los catalizadores .....	120
5.6. Conclusiones.....	123
 CAPÍTULO 6- TITANIA MODIFICADA CON HETEROPOLIACIDOS	
6.1. Síntesis catalizadores.....	124
6.1.1. Heteropoliácidos inmovilizados en titania.....	124
6.2. Cambio de la naturaleza del heteropoliácido.....	125
6.3. Efecto del cambio de concentración del heteropoliácido.....	137
6.4. Reuso de los catalizadores.....	145
6.5. Heterogeneidad del catalizador.....	145
6.6. Eficiencia Xerogel/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	147
6.7. Conclusiones.....	148
 CAPÍTULO 7- CONCLUSIONES FINALES	
7.1. Conclusiones Finales.....	150
 APÉNDICES	
Apéndice 1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	155
Apéndice 2. Espectroscopía UV-vis de Reflectancia Difusa .....	156
Apéndice 3. Difracción de Rayos X .....	156
Apéndice 4. Determinación de Propiedades Texturales .....	158
Apéndice 5. Espectroscopía Raman.....	159
Apéndice 6. Microscopía Electrónica de Barrido.....	160
Apéndice 7. Microscopía Electrónica de Transmisión .....	160
Apéndice 8. Titulación Potenciométrica .....	161
Apéndice 9. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ( <sup>31</sup> P NMR).....	163
Apéndice 10. Volumetría redox: Yodovolumetría .....	165

# **OBJETIVOS**



## A. Objetivo General

El desarrollo e implementación de tecnologías y producción limpia son objetivos centrales para lograr un desarrollo sustentable. La prevención primaria de la contaminación y la transformación en inocuos de productos finales antes de que entren en contacto con el medio ambiente deben ser retos a asumir en todo proceso de innovación. En este marco, se propone como objetivo general de investigación el desarrollo de tecnologías catalíticas sustentables para la prevención o reducción de la contaminación, orientadas a la oxidación de compuestos orgánicos en solución.

Las reacciones de oxidación cumplieron y cumplen aún hoy, roles claves en el desarrollo de las industrias química y petroquímica. Más aún, las oxidaciones catalíticas están cobrando importancia creciente tanto en la producción de fármacos y productos de química fina en general, como en el control de la polución de aguas.

## B. Objetivos Específicos

1. Generar catalizadores heterogéneos, estables y re-utilizables para emplearlos en reacciones ecocompatibles de oxidación en fase líquida:

- Preparar catalizadores a base de cerio-titanio, vanadio-titanio y  $\text{TiO}_2$ , obtenidos vía sol-gel, para utilizarlos tanto como catalizadores másicos, como soportes.
- Inmovilizar los heteropoliácidos tipo Keggin de Mo y Mo/V en  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel.

2. Caracterizar los materiales preparados por diferentes técnicas fisicoquímicas, determinando sus propiedades estructurales, texturales y ácidas.

3. Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la oxidación de compuestos fenólicos, mediante un oxidante tecnológicamente limpio, peróxido de hidrógeno, y a baja temperatura, intentando minimizar así tanto la generación de subproductos como el costo energético

4. Correlacionar los resultados de actividad y selectividad catalítica obtenidos con las propiedades de los catalizadores preparados.

# RESUMEN

## Resumen

La Química Verde es una herramienta importante para lograr sustentabilidad. Un esfuerzo de colaboración entre la industria, el ámbito académico y el gobierno es necesario para promover la adopción de tecnologías necesarias propias de una sociedad sustentable. Por su parte, la catálisis rige el noveno principio de la llamada Química Verde, reactivos catalíticos selectivos que reemplacen reactivos estequiométricos. Esto induce a un esfuerzo innovador en el diseño de nuevos catalizadores, que lleve entre otros logros, a la posibilidad de utilización de agentes catalíticos para formular procesos más benignos para el medio ambiente. Con este fin, en este trabajo se buscan nuevos entornos (no homogéneos), para realizar las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos en fase líquida, de modo de facilitar la separación y reuso del catalizador. Se busca de esta forma cumplir con la mayoría de los principios de la Química Verde como se planteó en los objetivos generales y particulares de este trabajo de Tesis.

En el *Capítulo 1*, se presenta la introducción, en donde se encuentran antecedentes bibliográficos y se detallan las principales propiedades y características de los materiales (catalíticos y productos de reacción) del tipo de los estudiados en este trabajo.

En el *Capítulo 2*, se detalla el desarrollo experimental realizado, incluyendo la síntesis general de los distintos catalizadores y las técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas para el estudio de los xerogeles obtenidos. Se describen también los tests catalíticos utilizados y algunas otras generalidades, que tienen en común los capítulos posteriores.

En el *Capítulo 3*, se muestra la evaluación de los catalizadores que contienen  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  en la reacción de oxidación del 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) a la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ), para determinar las condiciones operativas, que se usarán luego para continuar con este trabajo.

En lo que respecta al catalizador, se estudió el efecto del pH de síntesis, el efecto de la temperatura de secado y calcinación y la composición del xerogel. Evaluándose también la estabilidad y reuso de los mismos.

Las variables estudiadas para la reacción fueron cambio de solvente y eficiencia del sistema  $H_2O_2$ /xerogel. Se estudió también el posible mecanismo de reacción.

Con el fin de seleccionar los mejores catalizadores, para continuar con el estudio de este sistema, en el **Capítulo 4** se presenta el estudio de los catalizadores que contienen  $V_2O_5$ - $TiO_2$ . Se estudian los efectos de la concentración del metal y la temperatura de tratamiento, la estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción y el reuso de los mismos. Luego se compara su actividad con los catalizadores que contienen Ce y  $TiO_2$ , probándolos en la reacción de oxidación del 2,6-DMF a 2,6-DMBQ.

Además, se estudió uno de los catalizadores que resultó más activos en dicha reacción, el 5VTi-pH4-200 y se lo usó en la oxidación de otros sustratos fenólicos.

El **Capítulo 5**, comprende el estudio de la actividad de los catalizadores que resultaron con mejor performance, 5CeTi y 5VTi empleados en la síntesis de 2,3,5-TMBQ a partir de la oxidación del 2,3,6-TMF. Se presentan diversos ensayos que fueron realizados, con el fin de estudiar y optimizar las condiciones de reacción, para finalmente, obtener el producto deseado.

En el **Capítulo 6**, se describe la síntesis de nuevos catalizadores, en los que se incorporan en los xerogeles estudiados, diferentes heteropoliácidos tipo Keggin (HPA). El método de inmovilización elegido para preparar los catalizadores soportados en este trabajo de tesis, consiste en incorporar el HPA al soporte, durante la síntesis sol-gel del mismo. Se reportan además, las caracterizaciones y la actividad catalítica de los mismos, en la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ.

Por último, se enuncian en el **Capítulo 7** las Conclusiones Finales de este Trabajo de Tesis, donde se destacan los principales resultados, correlacionando las

propiedades observadas para cada uno de los sistemas, con el comportamiento catalítico.

Para finalizar se incluye un Capítulo de Apéndices donde se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los catalizadores sintetizados en el presente Trabajo de Tesis.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1. Tecnologías Limpias y Química Verde

La sociedad de consumo invasiva, sumada a un crecimiento continuo de la población que tiende a destruir los recursos sobre los cuales está basada la vida humana, son motivo de preocupación en la actualidad. Para contrarrestar esta tendencia, se invierte gran esfuerzo para introducir prácticas sustentables que aseguren el bienestar de las futuras generaciones.

El desarrollo es esencial para satisfacer las necesidades y mejorar la calidad de vida humana. Al mismo tiempo dicho desarrollo debe estar basado en un uso ambientalmente responsable y eficiente de todos los recursos de la sociedad: recursos económicos, humanos y naturales. Así, Reinert<sup>1</sup> define como requerimiento para el desarrollo sustentable un balance entre las tres componentes: económicos, medio-ambientales y sociales.

La industria química puede contribuir con el desarrollo hacia un estilo de vida más sustentable para la sociedad, de acuerdo a su competencia en el campo de las transformaciones de productos y materiales.

Con respecto a la influencia del cambio tecnológico sobre el medio ambiente, se distinguen dos tipos de tecnologías:

a) Tecnologías de Final de Proceso: su finalidad consiste en reducir las consecuencias negativas del funcionamiento del proceso, evitando el impacto sobre el medioambiente.

b) Tecnologías Limpias: el propio proceso ha sido diseñado para reducir los impactos negativos sobre el medio ambiente, es decir, el diseño incorpora características internas propias de la tecnología que reducen las consecuencias negativas.

Afortunadamente, el trabajo de los químicos se orienta hoy con especial énfasis hacia el desarrollo de nuevos productos y procesos siguiendo los principios de la llamada Química Verde.

---

<sup>1</sup>K.H. Reinert. *Pure and Applied Chemistry* 73 (2001) 1269-1272.

### 1.1.1. Principios de la Química Verde

La Química Verde es una herramienta importante para lograr sustentabilidad<sup>2</sup>. La consolidación de la misma ha tenido lugar hace 15 años atrás y los fundamentos para la misma fueron esbozados por Anastas y Warner<sup>3</sup> Los mismos se resumen en los siguientes doce principios:

1. Prevención: es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
2. Economía atómica: los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.
3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida: siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Generar productos eficaces pero no tóxicos: los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares: se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en caso de que se utilicen que sean lo más inocuas posible.
6. Disminuir el consumo energético: los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura ambiente y presión atmosférica.
7. Utilización de materias primas renovables: la materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

<sup>2</sup> M.M. Kirchhoff. *Resources, Conservation and Recycling* 44, 3 (2005) 237-243.

<sup>3</sup> P.T. Anastas, J.C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, (1998), Online: [www.acs.org/education/greenchem/principles.htm](http://www.acs.org/education/greenchem/principles.htm)



8. Evitar la derivatización innecesaria: se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9. Potenciación de la catálisis: se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.
10. Generar productos biodegradables: los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real: las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos: se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Este nuevo enfoque, no sólo busca minimizar la contaminación ambiental, sino que además pretende mejorar la relación costo/beneficio para aquellas industrias que implementen los procesos denominados verdes, haciéndolo atractivo desde el punto de vista ecológico.

En base a esto pueden identificarse cinco grandes áreas de interés para la Química Verde.<sup>4</sup>

1. Materias primas renovables: Uno de los objetivos de la Química Verde es la utilización de materias primas con efectos adversos mínimos, tanto respecto a la exposición de las personas como a su impacto ambiental. Actualmente, los esfuerzos se encaminan a utilizar materiales renovables.

---

<sup>4</sup> P. Tundo, P. Anastas, D. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff, W Tumas. *Pure and Applied Chemistry* 72, 7 (2000) 1207-1228.

2. Rutas sintéticas de bajo impacto ambiental: Otro de los objetivos de la Química Sustentable es proporcionar nuevas estrategias sintéticas que reduzcan, en su conjunto, el uso intensivo de materias primas y energía así como la generación de residuos, especialmente aquéllos que son más tóxicos o difíciles de eliminar.
3. Sustitución/eliminación de los disolventes tradicionales: Es una de las áreas de mayor actividad en cuanto a la búsqueda de disolventes que no sean inflamables, ni tóxicos, ni produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles. Otra alternativa, aún más limpia y económica resulta la realización de reacciones en ausencia de solvente.
4. Reactivos “verdes”: La sustitución de reactivos peligrosos por otros más benignos es un objetivo básico de la Química Verde.
5. Productos químicos más seguros: Las innovaciones en esta área se orientan a reducir la toxicidad de una sustancia sin sacrificar la eficacia de su función.

En base a lo enumerado, puede entenderse que la producción más limpia implica: Recuperar, Reciclar, Reducir y Rediseñar.

### 1.1.2. Ecocompatibilidad de un proceso químico

El grado de sustentabilidad de un proceso químico se suele evaluar en función de los siguientes tres parámetros<sup>5</sup>:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{masa real de los productos obtenidos} \times 100}{\text{masa teórica de los productos obtenidos}}$$

$$\text{Selectividad de la reacción (\%)} = \frac{\text{moles de producto deseado obtenidos} \times 100}{\text{moles del reactivo convertido}}$$

$$\text{Economía atómica (\%)} = \frac{\text{peso molecular del producto obtenido} \times 100}{\text{peso molecular de todos productos}}$$

<sup>5</sup>R. Sheldon. *Pure and Applied Chemistry* 2 (2000) 1233-1246.

De ellos el concepto de economía de átomos, o eficiencia atómica<sup>6</sup>, es la herramienta más poderosa para la rápida evaluación de la cantidad de residuos que pueden generarse, mediante las diferentes rutas y/o procedimientos de síntesis, que podemos plantear para la obtención de un producto determinado. Existe otro parámetro con el cual se pueden evaluar los procesos químicos, es el llamado **factor E**, que se define como la relación entre Kg. de residuo y Kg. de producto (considerando residuo a todo aquello obtenido en el proceso que no sea el producto deseado). Éste, da una medida de lo que se pierde en un proceso (ácidos, solventes, bases, etc.) y los residuos que se generan (sales inorgánicas principalmente).

El **factor E** deriva de la eficiencia atómica, y se vuelve mucho más grande cuando los rendimientos de las reacciones no son del 100%, cuando se usa algún reactivo en exceso, y cuando hay pasos subsecuentes de neutralización<sup>4</sup>.

El **factor E** varía según el tipo de industria, si bien la industria petrolera es la que mayor cantidad de residuos genera, la industria farmacéutica es la más contaminante, encontrando en la misma el valor más alto, seguidas de las industrias dedicadas a la Química Fina. Se puede atribuir éste fenómeno, parcialmente, al hecho de que en éste tipo de industrias los procesos utilizados involucran mayoritariamente síntesis de pasos múltiples y el uso de reactivos en cantidades estequiométricas, más que de procesos catalíticos. Debido a ello es imprescindible la búsqueda de nuevas rutas o rutas alternativas de síntesis.

En el desarrollo de este trabajo de tesis se intentará cumplir con la mayor cantidad posible de los principios mencionados, aunque se sustenta básicamente en el principio 9: potenciación de la catálisis; y las áreas 2 y 4: rutas sintéticas de bajo impacto ambiental y reactivos “verdes”.

---

<sup>6</sup> B. Trost. *Science* 254 (1991) 1471-1477.

## 1.2. Catálisis y Catalizadores

### 1.2.1. Catálisis Heterogénea

Un paso importante en el desarrollo de procesos químicos benignos con el medioambiente, es reemplazar los procesos actuales en fase homogénea por procesos heterogéneos. Los catalizadores inmovilizados han sido de gran interés debido a sus ventajas, como la simpleza en la separación y aislamiento del producto y el reuso del catalizador<sup>7</sup>. Las industrias relacionadas con la Química Fina son las de mayor auge en las últimas décadas, sin embargo la aplicación de catalizadores heterogéneos en dichas industrias es relativamente nueva. El uso de los mismos es esencial para diversos fines, realizar procesos controlados, sintetizar moléculas quirales, reemplazar procesos estequiométricos por catalíticos, disminuir costos, entre otros<sup>8</sup>.

### 1.2.2. Diseño del Catalizador

En el diseño de un nuevo catalizador se deben considerar varios aspectos, tales como la elección de la fase activa, el modo de formación de partículas, las reacciones deseables y las indeseables.

La catálisis es un fenómeno de superficie. Un catalizador eficiente deberá tener gran área superficial, como consecuencia del tamaño pequeño de las partículas activas.

Las propiedades de interés son la dispersión, la fracción de átomos situados en la superficie de una partícula y el área específica, es decir, el área de superficie por unidad de peso.

Las pequeñas partículas son a menudo inestables y propensas a la sinterización, particularmente a las temperaturas donde las reacciones catalíticas típicas se llevan a cabo. Por lo tanto, la mayoría de los catalizadores heterogéneos que se utilizan en la industria consisten en partículas en el interior de los poros de un soporte inerte, como por ejemplo: sílice, alúmina, titania, magnesia, óxido de cinc, óxido de circonio y carbono, los que se pueden usar como materiales soporte.

<sup>7</sup> P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchoff, T. C. Williamson. *Catalysis Today* 55 (2000) 11-22.

<sup>8</sup> W. F. Hoelderich. *Catalysis Today* 62, 1(2000) 115-130.

A su vez también debe tenerse en cuenta que cuando se diseña un catalizador, se le agregan otras condiciones como el costo del producto final y la originalidad, con el objeto de que el catalizador pueda ser explotado legalmente a través de licencias o patentes.

Otro factor importante a tener en cuenta es el económico, donde intervienen variables como el tiempo de vida útil, actividad, selectividad y facilidad de regeneración del catalizador. Sin embargo, esos requerimientos no siempre pueden cumplirse de manera simultánea, pudiendo en algunos casos contraponerse. De este modo, el diseño del catalizador consiste, principalmente, en alcanzar una situación de compromiso que le permita comportarse óptimamente.

Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores son:

I. *Buena actividad.* La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la presentada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc, disminuyendo la energía de activación de la reacción.

II. *Buena selectividad.* La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el rendimiento hacia determinada especie entre un conjunto de productos de reacción, cuyo origen pueden ser reacciones paralelas, sucesivas o secundarias.

III. *Estabilidad química.* La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. Deben presentar resistencia al envenenamiento y a la auto-desactivación. En general, el catalizador pierde eficacia debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador, y es función directa de la velocidad de desactivación.

IV. *Estabilidad mecánica.* Resistencia a la erosión y abrasión.

V. *Estabilidad de las propiedades térmicas.* Eliminación de los fenómenos de transferencia de calor, evitando fenómenos no deseados originados por la reacción química.

VI. *Regenerabilidad.* Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.

VII. *Reproductibilidad en su preparación.*Facilidad de sintetizar sólidos con iguales características estructurales.

### 1.2.3. Sólidos como Catalizadores Heterogéneos

La catálisis heterogénea ha encontrado pocas aplicaciones en la síntesis de productos farmacéuticos y relacionados con la Química Fina, si se compara con la industria petroquímica. Sin embargo actualmente está recibiendo mayor atención a causa de que es un camino para el diseño de procesos más seguros, más limpios y sustentables<sup>9</sup>.

Las principales ventajas del uso de estos catalizadores están dadas por una mayor selectividad, condiciones de reacción más suaves, fácil separación, posibilidad de reutilización y reducción del volumen de desechos.

Los catalizadores heterogéneos pueden clasificarse de acuerdo al procedimiento seguido para su obtención, en másicos o soportados. Asimismo, los métodos de preparación pueden dividirse en aquéllos donde la fase activa catalítica se genera como una fase sólida nueva y aquéllos donde la fase activa se introduce o se fija en un sólido preexistente (soporte) por un proceso que depende intrínsecamente de la superficie del soporte.

Se han desarrollado varios métodos para inmovilizar catalizadores homogéneos metálicos o moleculares sobre la superficie de materiales poliméricos tanto orgánicos como inorgánicos<sup>10</sup>. No obstante, los catalizadores “heterogeneizados” en general son menos efectivos que los homogéneos correspondientes, lo que estimula al desarrollo de nuevos e innovadores estudios para diseñar catalizadores recuperables y reutilizables que combinen tanto las ventajas de la catálisis homogénea como de la heterogénea. Los procesos de inmovilización pueden dividirse en cuatro: Impregnación, Intercambio iónico, Adsorción y Precipitación/deposición.

<sup>9</sup> E. Derouane. *Cattech* 5 (2001) 214-225.

<sup>10</sup> J. A. Gladysz. *Chemical Reviews* 102, 10 (2002) 3215-3216.

Sin importar cual sea el tipo de inmovilización, el soporte debe ser térmica, química y mecánicamente estable durante la reacción. La estructura del soporte debe ser tal que los sitios activos estén bien dispersos sobre su superficie y sean accesibles para los reactivos. Otro factor a considerar es la eficiencia de reciclado<sup>11</sup>.

#### 1.2.4. Procesos Sol-Gel

El proceso sol-gel es un método químico que permite preparar diferentes tipos de materiales basados en óxidos metálicos<sup>12, 13</sup>. La posibilidad de diseñar materiales es uno de los aspectos más importante de este proceso.

Los materiales obtenidos por la técnica de sol-gel poseen características interesantes para la fijación de Heteropoliácidos, ya que permiten balancear las propiedades superficiales para lograr una inmovilización y capacidad catalítica adecuada.<sup>14,15, 16, 17</sup>

Los geles son materiales muy porosos, que se sintetizan por policondensación sol-gel. Su estructura se asemeja a una red abierta y ramificada con mesoporos (2-50 nm de diámetro, según la IUPAC). Poseen baja densidad (0.03- 0.60 g/cm<sup>3</sup>) y gran superficie específica (400-1000 m<sup>2</sup>/g). La composición química, la nanoestructura y las propiedades físicas pueden ser controladas a escala nanométrica debido al proceso sol-gel.

Por lo general, la preparación de geles comprende dos etapas principales: la formación de un gel húmedo y el secado del mismo.

Las reacciones de mayor relevancia, que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis del alcóxido metálico precursor y las subsiguientes condensación y eliminación de los disolventes (**Esquema 1.1.**).

---

<sup>11</sup> R. Ballini, *Eco-friendly synthesis of fine chemicals*. J.H. Clark, Kraus, G.A., Ed., 2009, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.

<sup>12</sup> C.G. Brinker, G.W. Scherer, *Sol Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, SanDiego, (1990).

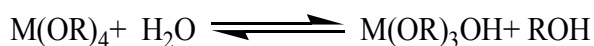
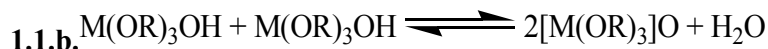
<sup>13</sup> L.L. Hench, J. K. West. *Chemical Reviews* 90 (1990) 33-72.

<sup>14</sup> S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C.H.F. Peden. *Catalysis Today* 55 (2000) 117-124.

<sup>15</sup> I.V. Kozhevnikov. *Chemical Reviews* 98 (1998) 171-198.

<sup>16</sup> R. Vacassy, R.J. Flatt, H. Hofmann, K.S. Choi, R.K. Singh., *Journal of Colloid Interface Science* 227 (2000) 302-315.

<sup>17</sup> M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F.J. Romero. *Journal of Colloid and Interface Science* 269 (2004) 394-402.

**Hidrólisis****1.1.a.****Condensación****Esquema 1.1.** Reacciones que ocurren en el proceso sol-gel.

El proceso sol-gel consiste en la formación de una red sólida tridimensional, generalmente de óxidos metálicos, partiendo de una disolución alcohólica en la que se mezclan los reactivos (alcóxidos metálicos y H<sub>2</sub>O) necesarios para que la reacción tenga lugar.

La denominación sol-gel se debe a los estados inicial y final del proceso (**Esquema 1.1**). Se conoce como estado **sol** a la dispersión de partículas coloidales en fase líquida las cuales son suficientemente pequeñas (1-100 nm) como para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. El **sol** se forma al inicio de la reacción cuando los grupos alcóxidos se hidrolizan en presencia de agua y condensan formando enlaces ≡M-O-M≡, donde M representa el catión metálico.

El **sol** continúa condensando e incrementando su viscosidad, hasta que en un momento, denominado **punto de gelificación**, la red de partículas unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. En ese momento, el sol se convierte en una sustancia rígida, el **hidrogel**. Este consta de dos partes: una sólida y otra líquida. La primera es la red tridimensional de partículas unidas y la segunda es el solvente original del sol, que rellena el espacio libre que queda alrededor del sólido.

Dependiendo del método empleado en la segunda etapa, secado del hidrogel, se puede clasificar al gel resultante en:

- **Xerogel**: el secado se da por evaporación con aire caliente. Puede conservar su forma original, pero a menudo se agrieta. Normalmente se produce una reducción extrema del tamaño con este método (90%), debido a cambios en la tensión superficial del solvente durante la formación de la interfase vapor-líquido. Grandes fuerzas capilares favorecen el encogimiento, como por ejemplo: poros pequeños. Está formado por una red rígida de



cadenas poliméricas de una longitud media mayor que un micrómetro y están interconectadas a través de poros de dimensiones submicrométricas, siendo ésta una de las principales características de los xerogeles.

- **Aerogel:** obtenido por secado con fluido supercrítico. Con ello se logra, generalmente, extraer la parte líquida sin dañar la sólida. Si se hace correctamente el aerogel conserva la forma original del hidrogel y, como mínimo, el 50% del volumen (normalmente > 85%).
- **Criogel:** obtenido por secado por congelamiento del solvente, el cual se elimina por sublimación. Al igual que en el caso anterior se conserva la forma del hidrogel.

Los alcóxidos metálicos más utilizados pertenecen a la familia de los compuestos metalo-orgánicos,  $[M-(OR)_n]$ , destacando aquéllos en los que el metal es silicio, aluminio, titanio o zirconio. Los grupos alcóxidos ligados al metal (-OR) pueden ser metoxilos, etoxilos, *n*-propoxilos, etc.

#### 1.2.4.1. Parámetros que afectan a las reacciones del proceso Sol-Gel

Los parámetros cuyos efectos pueden resultar de mayor importancia para el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y policondensación son:

- a) El tipo de alcóxido utilizado como precursor: cuanto más largas y ramificadas son las cadenas R, más lentas serán las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación. (**Esquema 1.1.a.**).
- b) Las relaciones molares entre los reactivos: el aumento de la cantidad de agua en la reacción favorece la etapa de hidrólisis.
- c) La catálisis de la reacción: permite controlar la velocidad de la hidrólisis. Los ácidos minerales y el amoníaco son los catalizadores más utilizados. En disoluciones ácidas, el crecimiento se produce siguiendo una estructura lineal muy poco ramificada. El entrecruzamiento posterior de estas cadenas conduce a la formación de estructuras bidimensionales que, al unirse entre sí, forman un gel tridimensional con baja porosidad (estructura con alto grado de entrecruzamiento). Por su parte, en disoluciones alcalinas se desarrollan estructuras muy ramificadas que tienen un grado de entrecruzamiento bajo y la porosidad elevada.

d) El tipo de disolvente: en general, el tipo de disolvente utilizado para disolver los reactivos es un alcohol, normalmente del mismo tipo que el desprendido en la reacción de hidrólisis. El exceso de disolvente siempre conduce a una disminución de las velocidades de hidrólisis y condensación debido a la dilución (**Esquema 1.1.a.**).

Luego de la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración. La polimerización de los grupos hidroxilo que no habían reaccionado aumenta la conectividad de la red; este proceso sucede junto a la sinéresis, que es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada, como resultado de la expulsión del líquido de los poros.

Este método permite controlar la microestructura del material a través de las condiciones involucradas en las distintas reacciones químicas (tipo de catálisis, estequiometría, tipo de disolventes, temperatura de reacción, etc.), además de ofrecer un amplio abanico de procesados: piezas monolíticas con gran variedad de formas y tamaños, láminas delgadas de diferentes espesores (desde decenas de nm hasta cientos de  $\mu\text{m}$ ), partículas dispersas y fibras.

### 1.2.5. Óxidos Mixtos

Los óxidos mixtos desempeñan un papel central en procesos catalíticos. La mezcla de dos óxidos distintos, puede aumentar las propiedades del que se encuentra en mayor proporción por agregado del otro óxido en menor cantidad, lo que puede dar lugar a un aumento de la actividad catalítica<sup>18</sup>.

La combinación de dos óxidos puede también aumentar la estabilidad térmica, permitiendo utilizar el catalizador a mayores temperaturas de operación.

Por otra parte los óxidos mixtos a menudo tienen fuerzas ácidas superficiales que son significativamente mayores que las correspondientes a cada uno de los óxidos componentes.

Se ha observado que las cantidades relativas de los componentes en una mezcla de óxidos mixtos y la forma como ellos estén mezclados afectan sus propiedades texturales, estructurales y catalíticas.

---

<sup>18</sup> E. Pabon, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate. *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 195-203.

Por ejemplo la síntesis sol-gel de aerogeles de óxidos mixtos permite un excelente control del mezclado mientras que estabiliza importantes características texturales, más notablemente la superficie específica y el volumen de poro.

Dentro del proceso sol-gel la relativa reactividad del precursor puede ser usada para controlar la homogeneidad. Cuando las reactividades de los precursores son igualadas se puede esperar que se forme un gel homogéneo.

Existen distintas formas para controlar la reactividad relativa del precursor:

- Diferentes alcóxidos del mismo metal pueden tener diferente reactividad. Por lo tanto, eligiendo diferentes precursores se puede igualar la reactividad.
- Un precursor no reactivo se puede modificar y ser reactivo con un tratamiento con agua (Pre-hidrólisis).
- Un precursor reactivo puede disminuir su reactividad si se reemplaza alguno de sus grupos alcóxido con diferentes ligandos. Esta técnica se conoce como modificación química.

## 1.2.6. Óxidos Metálicos

### 1.2.6.1. Titanio

Una de las propiedades más relevantes del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ; titania) es su uso en catálisis<sup>19</sup>. Se destaca como un soporte cuyas propiedades catalíticas pueden ser modificadas por el catión soportado. Para tal fin se desea una estructura del óxido no estequiométrico.

Las propiedades químicas y electrónicas de la titania no estequiométrica dependen de la densidad de defectos y de la concentración de impurezas en el cristal<sup>20</sup>.

Uno de los métodos para prepararla es la técnica sol-gel. Una alta densidad de defectos en los cristales de titania sol-gel es producida por la dehidroxilación de la muestra.

<sup>19</sup> M.S.P. Francisco, V.R. Mastelaro. *Chemistry of Materials* 14 (2002) 2514-2518.

<sup>20</sup> T. Lopez, R. Gomez, P. Reyes, X. Bokhimi, O. Novaro. *Materials Letters* 40 (1999) 59-65.

Este material ha atraído mucha atención debido a sus destacadas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y fotocatalíticas<sup>21</sup>.

Varios estudios se han centrado en el uso de TiO<sub>2</sub> como un soporte, para diversas reacciones catalíticas<sup>22</sup>. Los óxidos metálicos soportados en TiO<sub>2</sub> constituyen una de las familias más importantes y ampliamente utilizadas en la catálisis heterogénea. Se utilizan tanto por sus propiedades redox como por sus propiedades ácido-base.

### 1.2.6.2. Cerio

La aplicación de materiales basados en cerio está relacionada a su química redox que involucra el par Ce<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>, a su gran afinidad por los elementos oxígeno y sulfuro y sus bandas de energía de absorción/excitación asociadas con su estructura electrónica.

La particularidad del CeO<sub>2</sub> radica en su comportamiento como reservorio de oxígeno, almacenando y liberando oxígeno a través de su par redox Ce<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>, lo que conduce a una elevada actividad catalítica del mismo<sup>23,24</sup>.

Las propiedades redox y catalíticas del CeO<sub>2</sub> son fuertemente influenciadas cuando éste se combina con otros metales de transición u óxidos de tierras raras<sup>25</sup>. Luo *et al.*, informaron que la presencia de TiO<sub>2</sub>, promueve la reducción del CeO<sub>2</sub>, o la presencia de iones Ti debiliten el enlace Ce-O y hace que el CeO<sub>2</sub> sea más fácilmente reducido<sup>26</sup>.

Éste presenta un uso potencial en remoción de compuestos orgánicos de aguas residuales (oxidación catalítica), aditivo para catalizadores de combustión y en reacciones redox<sup>27</sup>. Óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> han sido estudiados para ser utilizados como

<sup>21</sup>N. Kholmanov, E. Barborini, S. Vinati, P. Piseri, A. Podesta, C. Ducati, C. Lenardi, P. Milani. *Nanotechnology* 14 (2003) 1168-1173.

<sup>22</sup>S. Bagheri, N. Julkapli, S.B.A. Hamid. *The Scientific World Journal Review* (2014) 1-21.

<sup>23</sup>J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, L. Hilaire. *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 335-348.

<sup>24</sup>G. Zhou, J. Hanson, R. J. Gorte. *Applied Catalysis A: General* 335 (2008) 153-158.

<sup>25</sup>B. M. Reddy, A. Khan, P. Lakshmanan, M. Aouine, S. Loidant, J.C. Volta. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 3355-3363.

<sup>26</sup>M. Luo, J. Chen, L. Chen, J. Lu, Z. Feng, C. Li. *Chemistry of Materials* 13 (2001) 197-202.

<sup>27</sup>A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. De Leitenburg, G. Dolcetti. *Journal of Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 584-591.

catalizador en reacciones de oxidación vía húmeda de fenol<sup>28</sup> y de ácido *p*-hidroxibenzoico<sup>29</sup>.

### 1.2.6.3. Vanadio

La mayoría de los catalizadores de vanadio consisten en el óxido depositado sobre la superficie de un soporte. Los óxidos metálicos soportados tienen ventajas tales como mayor resistencia mecánica, mejor estabilidad térmica y mayor área superficial. Sin embargo, el comportamiento catalítico del óxido de vanadio soportado es modificado por la naturaleza del óxido del soporte y la carga del vanadio<sup>30</sup>.

Entre los óxidos de metales de transición conocidos por sus propiedades redox el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha sido utilizado tanto en el sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> para oxidación de sulfuros<sup>31</sup>, como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> para la oxidación de ciclohexano<sup>32</sup>, usando peróxido de hidrógeno como oxidante en ambos casos. Oliveira *et al.*<sup>33</sup> han reportado la oxidación de limoneno en fase líquida con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> como catalizador y *t*-butil hidroperóxido como donador de oxígeno. Trifiró<sup>34</sup> contribuyó al estudio de la química de la preparación de óxidos de vanadio soportados en TiO<sub>2</sub>, utilizados en la oxidación selectiva de *o*-xileno a anhídrido ftálico.

<sup>28</sup> S. Yang, W. Zhu, J. Wang, Z. Chen. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1248-1253.

<sup>29</sup> M. Triki, Z. Ksibi, A. Ghorbel, F. Medina. *Microporous and Mesoporous Materials* 17 (2009) 431-435.

<sup>30</sup> T. Blasco, J. M. Lopez Nieto. *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 117-142.

<sup>31</sup> F. Gregori, I. Nobili, F. Bigi, R. Maggi, G. Predieri, G. Sartori. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 286 (2008) 124-127.

<sup>32</sup> A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein. *Applied Catalysis A: General* 305 (2006) 1-6.

<sup>33</sup> P. Oliveira, M.L. Rojas-Cervantes, A.M. Ramos, I.M. Fonseca, A.M. Botelho do Rego, J. Vital. *Catalysis Today* 118 (2006) 307-314.

<sup>34</sup> F. Trifiró. *Catalysis Today* 41 (1998) 21-35

### 1.2.7. Heteropoliácidos

Los progresos y desafíos en el área de los catalizadores a base de polioxometalatos (POMs) ha sido revisada por Hill<sup>35</sup>. Los ácidos correspondientes a los POMs, denominados heteropoliácidos (HPAs) poseen una fuerte acidez Brønsted, mayor que la de varios ácidos minerales y sólidos ácidos convencionales y pueden desarrollar un alto poder oxidativo, debido a la presencia de centros redox reversibles. Por estas razones, dichos compuestos son ampliamente investigados como catalizadores en reacciones que requieren tanto condiciones ácidas como oxidantes.

Gracias a la versatilidad de su estructura, se pueden obtener fases sustituidas con diferentes iones metálicos cuyo número puede ser controlado y así lograr la propiedad de interés. Asimismo, un atributo adicional es su inherente estabilidad frente a especies donoras de oxígeno, tales como el O<sub>2</sub> molecular y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los polioxomolibdatos sustituidos con vanadio han sido los más estudiados dentro de los polioxometalatos para catálisis oxidativa tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos<sup>36</sup>.

Las superficies de los polioxometalatos pueden considerarse como modelos de óxidos metálicos. La actividad en la oxidación puede entenderse como la pérdida de átomos de oxígeno superficiales y la deslocalización de los electrones remanentes sobre los átomos metálicos, situación que es posible analizar en procesos de reacción en condiciones relativamente suaves<sup>37</sup>.

#### 1.2.7.1. Estructura de los Heteropoliácidos

Para poder dilucidar la estructura de un HPA, resulta indispensable analizar los distintos órdenes estructurales que ésta posee<sup>38</sup> (**Figura 1.1**):

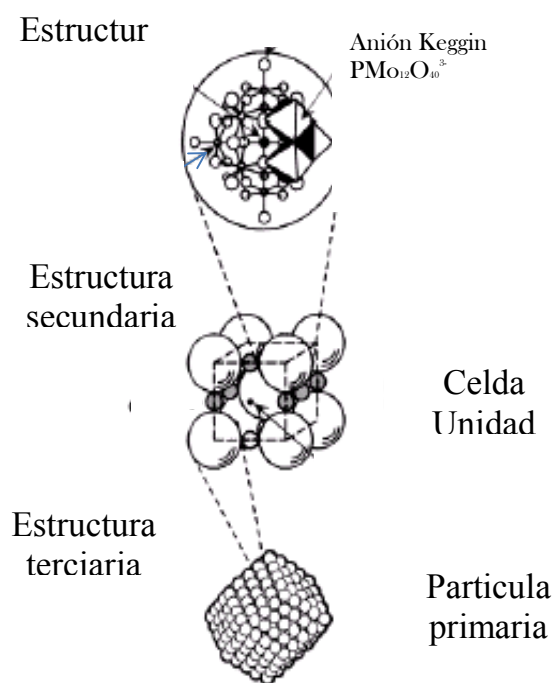
<sup>35</sup>C.L. Hill. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262, 2 (2007) 2-6.

<sup>36</sup>S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, B. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux. *Microporous and Mesoporous Materials* 154 (2012) 153-163.

<sup>37</sup>M.T. Pope, A. Müller. *Angewandte Chemie International Edition* 30 (1991) 34-48.

<sup>38</sup>N. Mizuno, M. Misono. *Chemical Reviews* 98 (1998) 199-217.

- Estructura primaria: Consiste en el polianión que constituye el cristal iónico. Al tratarse de polioxometalatos, resultan octaedros constituidos por enlaces oxígeno-metal como base de la estructura.
- Estructura secundaria: Abarca el arreglo tridimensional conformado por el polianión, catión, agua de cristalización y otras moléculas que pudieran estar presentes.
- Estructura terciaria: Implica un mayor acercamiento a los factores estructurales que inciden en la función catalítica del compuesto: tamaño de las partículas, estructura de los poros, distribución de centros ácidos, etc.



**Figura 1.1.** Órdenes estructurales para el polianión  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

### 1.2.7.1.1. Estructura Primaria

En general está constituida por uno o varios átomos centrales (**X**), también llamados heteroátomos, que conforman cada uno un poliedro (que puede ser tetraedro / octaedro / icosaedro según aumenta el radio iónico de X) mediante sus enlaces con los átomos de oxígeno; esta subestructura central a su vez comparte alguno de sus elementos geométricos (vértices, aristas o caras) con octaedros que poseen átomos metálicos centrales (**M**) denominados poliátomos, átomos apéndice o “addenda”<sup>39,40</sup>.

A los efectos del presente trabajo de Tesis, sólo se abordarán con mayor detalle los heteropoliácidos con **Estructura Keggin**, los cuales poseen fórmulas de tipo  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , donde **X** es un elemento representativo (los más usuales son  $\text{B}^{\text{III}}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ), y **M** un metal de transición (como  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V,IV,III}}$ ). Entre la gran variedad de HPAs con este tipo de estructuras pueden mencionarse los siguientes:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ <sup>41</sup>.

#### 1.2.7.1.1.a. Estructura Keggin

La estructura tipo Keggin presenta la fórmula  $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^{x-8}$  y consiste en:

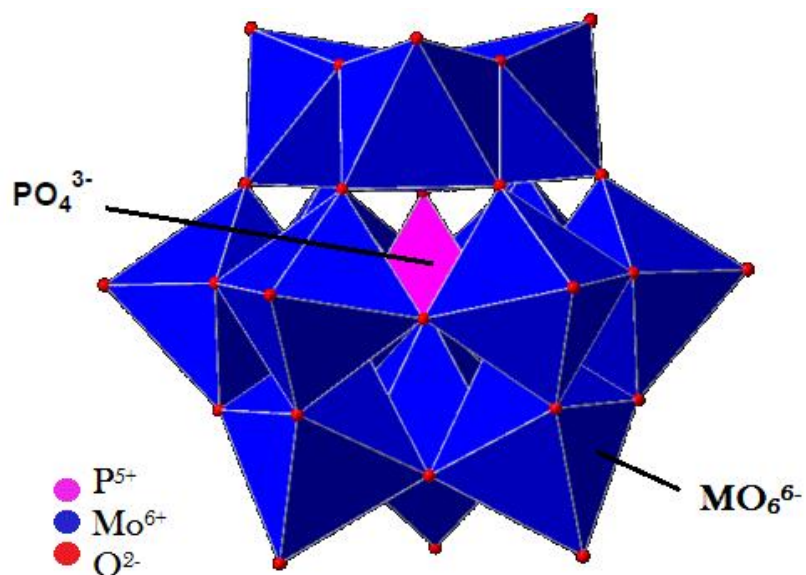
- un tetraedro central  $\text{XO}_4$ , donde **X** es el heteroátomo o átomo central, y puede ser  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  entre otros; siendo el  $\text{P}^{5+}$  el más común. En la fórmula, **x** es la valencia del heteroátomo.
- doce octaedros  $\text{MO}_6$  rodeando al tetraedro central, donde **M** es el átomo periférico, y puede ser  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  o mezcla de ellos, entre otros (**Figura 1.2.**).

<sup>39</sup>C.Röhr, Seminario: “Heteropoly-Säuren: Eine alte Verbindungsklasse mit neuen Anwendungen”. Universität Freiburg, 2006.

<sup>40</sup>B. B. Bardin, R. J. Davis. *Applied Catalysis A: General* 185, 2 (1999) 283-292.

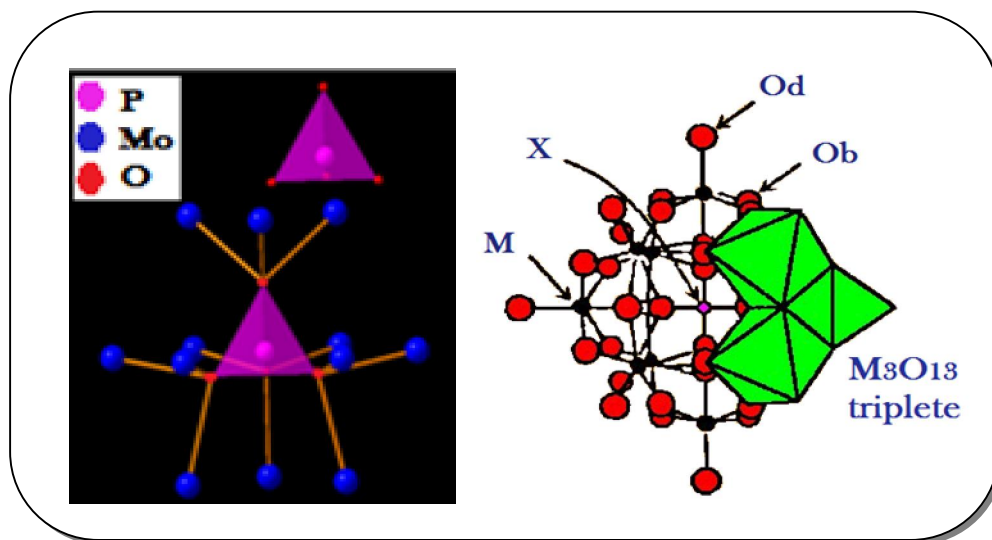
<sup>41</sup>G. M. Maksimov. *Russian Chemical Reviews* (1995), 445-461.





**Figura 1.2.** Estructura del heteropolianión de tipo Keggin

Los doce octaedros  $\text{MO}_6$  forman cuatro grupos de tres octaedros que comparten el borde, conformando los llamados tripletes  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . Los tres octaedros que conforman cada  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  tienen un oxígeno común en el vértice, conectado al heteroátomo (**Figura 1.3**).



**Figura 1.3.** Organización de los átomos en la estructura tipo Keggin

Los átomos de oxígeno pueden clasificarse en cuatro tipos:

- X - Oa - (M)<sub>3</sub>: Unidos mediante enlaces  $\sigma$  a un átomo de metal interno y al átomo central.
- M - Ob - M u oxígeno puente: este tipo de oxígeno conecta dos unidades M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> mediante una esquina compartida
- M - Oc - M u oxígeno puente: unidos mediante enlaces  $\sigma$  a dos átomos metálicos. Este tipo conecta dos unidades M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> mediante un borde compartido.
- M - Od u oxígeno terminal: Unidos a uno de los átomos metálicos mediante enlaces  $\pi$ .

Cada anión se puede considerar como una esfera de radio aproximado de 1 nm, lo que resulta del empaquetamiento compacto de los átomos de oxígeno<sup>42</sup>.

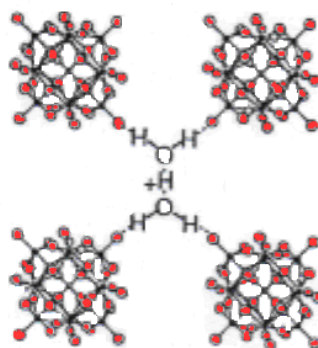
### 1.2.7.1.2. Estructura Secundaria

En el estado sólido los Heteropolicompuestos (HPC) son cristales iónicos formados por polianiones, contra-cationes, agua de cristalización y otras moléculas. El arreglo tridimensional resultante conforma la llamada estructura secundaria. El grado de flexibilidad de la misma depende del contra-cation y el tipo de polianión.

En la **Figura 1.4** se muestra la estructura del H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.6H<sub>2</sub>O, donde los protones están presentes como especies hidratadas H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, cada una de las cuales une cuatro heteropolianiones vecinos mediante puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno terminales Mo=Od<sup>43</sup>.

<sup>42</sup>C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot. *Inorganic Chemistry* 22 (1983)207-216.

<sup>43</sup>G. Brown, M. Noe-Spirlet, W. Busing, H. Levy. *Acta Crystallography Serie B* 33 (1977) 1038-1046.



**Figura 1.4.** Estructura del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.2.7.1.3. Estructura Terciaria

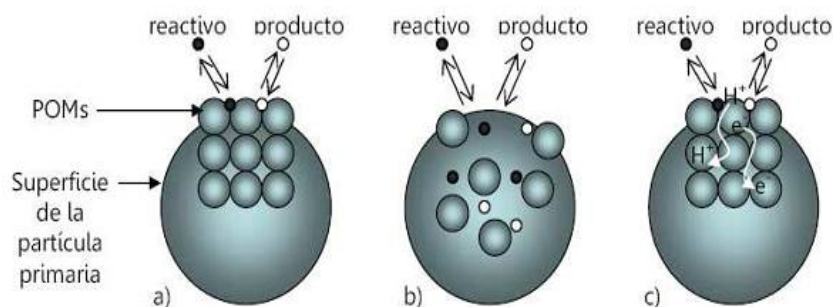
Para definir la estructura terciaria se tiene en cuenta el tamaño de las partículas primarias y secundarias, la estructura del poro, la distribución de protones y cationes, entre otros elementos. Esta estructura representa el modo en que la estructura secundaria conforma partículas sólidas. Está relacionada con la superficie específica del sólido, y tiene un papel preponderante en la catálisis heterogénea.

### 1.2.7.2. Comportamiento catalítico de los HPA en sistemas heterogéneos

Se ha presentado una clasificación del tipo de catálisis involucrada en una reacción catalizada por HPAs que suceden en fase heterogénea (**Figura 1.5.**), tanto para reacciones ácidas como de oxidación, basada en criterios mecanísticos, distinguiéndose tres tipos de mecanismos catalíticos que fueron enunciados como<sup>44</sup>:

- Catálisis superficial
- Catálisis pseudolíquida o catálisis másica tipo I
- Catálisis másica tipo II

<sup>44</sup> T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono. *Advances in Catalysis* 41 (1996) 113-221.



**Figura 1.5.** Modelos de catálisis para HPA's sólidos a) Superficial. b) Másico pseudo líquido. c) Másico tipo II

**Catálisis superficial:** Es una forma clásica de catálisis heterogénea, que ocurre en la superficie del sólido y en las paredes de los poros en el caso de sólidos porosos. La velocidad de reacción es dependiente del área y se ve reflejada en reacciones ácidas o de oxidación convencionales. Se aplica a procesos que ocurren sobre la superficie del heteropoliácido, ya sea éste soportado o no.

Los mecanismos tipo másico se vuelven relevantes en reacciones que ocurren con participación de la región interior del compuesto sólido catalítico.

**Catálisis pseudolíquida o catálisis másica tipo I:** Representa la catálisis ácida que ocurre para la conversión de sustratos polares con grupos del tipo alcohol, éter, cetona, amina. Estos compuestos son capaces de absorberse en el seno del sólido, comportándose el mismo como si fuera una solución concentrada (lo cual se denomina fase pseudolíquida). Participan en la reacción los sitios ácidos de la superficie y el seno del sólido, siendo la velocidad de reacción proporcional al volumen.

**Catálisis másica tipo II:** Se presenta para ciertos tipos de reacciones de oxidación/reducción que ocurren principalmente en la superficie del sólido, aunque al difundir los agentes promotores redox,  $e^-$  y  $H^+$ , desde el seno del sólido. Todo el volumen del catalizador toma parte de la reacción, por lo tanto se observa que la velocidad de reacción es proporcional al volumen.

### 1.2.7.3. Fosfomolibdatos

De todos los HPAs, los fosfotungstos y fosfomolibdatos son los que más se han empleado como catalizadores en procesos oxidativos. Generalmente, los que contienen Mo son más efectivos que los de W en reacciones de oxidación debido a su mayor potencial de reducción<sup>45</sup>. El ión  $\text{Mo}^{6+}$  tiene configuración electrónica  $d^0$ , y el ión  $\text{Mo}^{5+}$  tiene configuración  $d^1$ . Ambos tienen número de coordinación 6 y adoptan una geometría octaédrica<sup>46</sup>.

Por otro lado, la actividad catalítica de los fosfomolibdatos puede mejorarse mediante la sustitución por metales con propiedades redox, por ejemplo, incorporar V en lugar de algún  $\text{Mo}^{38}$ .

El vanadio es uno de los elementos más utilizados para reemplazar al W ó Mo en compuestos con estructura Keggin. La incorporación de V en los POMs aumenta la carga negativa del polianión y modifica la estabilidad a pH más altos, que es importante en varios procesos catalíticos y electrocatalíticos<sup>47,48</sup>.

La incorporación de vanadio al ácido fosfomolibdico produce cambios en las propiedades químicas, mostrando características únicas en oxidaciones debido a su carácter bifuncional, que surge de la naturaleza redox del vanadio y del carácter tanto ácido como oxidativo de la estructura Keggin de dicho HPA<sup>38</sup>. La sustitución de  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{V}^{5+}$  en el polianión aumenta el potencial de oxidación del HPA, como resultado del electrón extra en el  $\text{V}^{49}$ , esta mayor tendencia a reducirse de  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , respecto a  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , fue comprobada por Villabrille *et al.*<sup>50</sup> mediante voltamperometría cíclica.

<sup>45</sup> R. Mattes, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

<sup>46</sup> N. Dimitratos, J.C. Védrine. *Catalysis Today* 81 (2003) 561-571.

<sup>47</sup> X. Lopez, C. Bo, J.M. Poblet, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), 12574-12582.

<sup>48</sup> K. Nomiya, Y. Nemoto, T. Hasegawa, S. Matsuoka. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152 (2000), 55-68.

<sup>49</sup> I.V. Kozhevnikov, *Catalysts in fine chemical synthesis. Catalysis by polyoxometalates*. Wiley, J., England, 2002.

<sup>50</sup> P Villabrille, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez, C. Cáceres. *Applied Catalysis A: General* 324 (2007) 69-76.

### 1.2.7.4. Propiedades de los Heteropoliácidos

#### 1.2.7.4.1. Acidez

Estos compuestos conjugan en una misma especie acidez de tipo Lewis y Brønsted.

La acidez Lewis es crítica en procesos de oxidación en los cuales los reactantes interaccionan fuertemente con la superficie, mientras que la acidez Brønsted es importante en reacciones catalíticas que requieren evolución del ión hidronio.

Los mecanismos por los cuales se producen las reacciones ácidas responden o bien al modelo de catálisis superficial (sustratos no polares) o al másico tipo I (sustratos polares).

En catálisis ácida, la actividad de los heteropoliácidos, pueden relacionarse con el número de sitios ácidos presentes. En general, las reacciones catalizadas por polioxometalatos pueden representarse por mecanismos convencionales de catálisis ácida tipo Brønsted<sup>51</sup>.

Compuestos del tipo  $H_x[XM_{12}O_{40}]$  (estructura tipo Keggin), actúan como ácidos fuertes. Esa característica se basa en las propiedades estructurales inherentes a la presencia de protones deslocalizados los que pueden ser intercambiados rápidamente con los protones de las moléculas de agua de cristalización (de la llamada estructura secundaria), y con los protones localizados en los enlaces con oxígeno puentes de los polioxoaniones.

En solución acuosa, estos ácidos fuertes se encuentran completamente disociados. Aunque los heteropoliácidos son económicamente menos convenientes que los ácidos minerales, como el  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  ó  $HCl$ , poseen ventajas respecto a los segundos dado que son no-volátiles, inodoros y térmicamente estables, pudiendo utilizarse tanto en catálisis heterogénea como homogénea, másicos ó soportados en sistemas inertes como sílica-gel, carbón activado, etc<sup>38</sup>.

En función de diferentes correlaciones de datos de  $^{17}O$ -RMN, se sabe que la distribución protónica de los HPAs en solución tiene lugar primordialmente en los átomos de oxígeno que sirven de puente entre dos átomos metálicos<sup>52</sup>

<sup>51</sup> M.M. Heravi, M. Khorasani, F. Derikvand, H.A. Oskooie, F.F. Bamoharran. *Catalysis Communications* 8, 12 (2007) 1886-1890.

<sup>52</sup> I.V. Kozhevnikov. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 37, 2(1995) 311-352.

En estado sólido, los protones forman parte de la propia estructura cristalina, sirviendo de enlace por interacción con las moléculas vecinas; de esta manera se hallan protonados los átomos de oxígeno más accesibles (en general los terminales), dependiendo el tipo de ión hidronio, de la presencia de moléculas de agua de hidratación,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}_5^+$  en los HPAs hidratados, y  $\text{H}^+$  en los HPAs deshidratados.

#### 1.2.7.4.2. Propiedades Redox

Una característica general de los heteropoliconpuestos es su alta reducibilidad.

Dependiendo del solvente, de la acidez de la solución y de la carga del polianión, la reducción implica pasos de un electrón o de varios electrones acompañados por protonación. El carácter oxidante decrece en los mismos según el átomo periférico  $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$ , y decrece linealmente con la disminución de la valencia del átomo central o aumento de la carga del heteropolianión. Los potenciales de reducción de los heteropolianiones que contienen Mo y V son altos y ellos son fácilmente reducidos.

La reducción conduce a especies coloreadas de valencias mixtas (“heteropoly blues”) en el caso de heteropolioxomolibdatos.

En la reducción-oxidación en estado sólido se observan dos tipos de catálisis, superficial y másica tipo II (**ítem 1.2.7.2.**).

En la primera la velocidad de la reacción depende de la superficie específica. Mientras que en la másica tipo II, la velocidad de reacción es proporcional al número de polianiones en el *bulk*, en el cual tanto protones como electrones migran rápidamente. La velocidad es proporcional al volumen del catalizador

Para las reacciones orgánicas se han observado ambos tipos, por ejemplo, en la dehidrogenación de ciclohexeno (catálisis másica tipo II) y en la reducción de acetaldehído (catálisis superficial).

### 1.2.7.4.3. Estabilidad de los heteropoliácidos

La estabilidad de los HPA en solución y su estabilidad térmica son dos factores importantes a considerar en su estudio.

A temperaturas por debajo de 200°C se pierde el H<sub>2</sub>O de cristalización, generando el sólido anhidro sin que ocurra el colapso de la estructura, y aumentando la actividad catalítica del mismo. Esto se debería a que al perder las moléculas de agua los protones migran entre posiciones equivalentes de cuatro HPA vecinos, esta alta deslocalización haría que estos protones sean superácidos.

Por encima de 270°C para H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y 385°C para H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, ocurriría la pérdida del H<sub>2</sub>O constitucional (dehidroxilación).

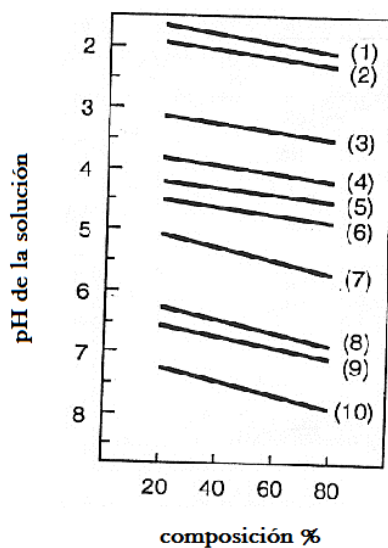
La temperatura a la cual los HPA tipo Keggin pierden todos sus protones ácidos (dehidroxilación) decrece en el siguiente orden: H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (465°C) > H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (445°C) > H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (375°C) > H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (350°C). La descomposición completa de la estructura en sus óxidos constituyentes se da en el mismo orden, y a las siguientes temperaturas: 610, 540, 495 y 375°C, respectivamente<sup>53, 54</sup>.

En la **Figura 1.6** se muestran los equilibrios de condensación-hidrólisis de diferentes heteropolianiones en medio acuoso; cada heteropolianión es estable sólo a pH más bajos que la línea sólida correspondiente. El H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> tiene un rango de estabilidad limitado, a pH entre 1.5-2.0 se convierte rápida y reversiblemente en el anión lacunar.

<sup>53</sup> C. Xian-e, D. Daichun, N. Jianping, J. Yourning, Z. Jing, Q. Yixiang. *Thermochimica Acta* 292 (1997) 45-50.

<sup>54</sup> I. V. Kozhevnikov. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305 (2009) 104-111.





**Figura 1.6.** Estabilidad de los HPA a diferentes pH<sup>44</sup>. 1)  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  2)  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  3)  $\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  4)  $\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  5)  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  6)  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  7)  $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$  8)  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$  9)  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  10)  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$

### 1.2.8. Heteropoliácido-Soporte

Debido a sus pobres características texturales y con el fin de brindar una ayuda al cuidado del medio ambiente, es que se opta por inmovilizar los HPA en diversos soportes.

Hay que tener en cuenta que la acidez y la actividad catalítica de los catalizadores soportados dependen fuertemente de las propiedades del soporte, de la concentración del compuesto catalíticamente activo y de las condiciones de pretratamiento a las que sea sometido.

Resulta importante mencionar que los HPA en su forma másica presentan usualmente una superficie específica baja (en general menor a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La baja superficie específica de los HPC tipo Keggin, para su uso en reacciones heterogéneas en fase líquida, puede ser aumentada soportándolos sobre materiales adecuados, obteniéndose una mejor dispersión de los mismos. La capacidad intrínseca presentada por el soporte, para fijar firmemente los heteropolicompuestos solubles, es sumamente importante para evitar la pérdida de fase catalíticamente activa en el medio de reacción<sup>47</sup>.

Las sales presentan gran área superficial, pero tienden a formar una suspensión lechosa durante las reacciones en fase líquida, lo que hace difícil separar las mismas luego que la reacción termine.

Para resolver estos problemas, varios intentos han sido hechos para dispersar y fijar los HPA sobre diferentes soportes, donde la estabilidad y el anclaje firme de los HPA son los temas claves. Debido al carácter ácido de los HPAs, suelen utilizarse para tal fin sustancias ácidas o neutras como ser silicagel, carbón activado, titania, entre otras. Los soportes sólidos de carácter básico suelen descomponer la estructura del HPA<sup>16</sup>.

Nuevos materiales y métodos son activamente buscados para cumplir con esta función. Aunque la estructura y la composición de HPA soportado son a veces inciertas, altas actividades catalíticas y de fácil separación son frecuentemente observadas.

Izumi presentó avances en la inmovilización de heteropoliacidos<sup>55</sup>. Describe un método de preparación para el ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) en sílice, mediante la vía sol-gel, con muy buena reproducibilidad. El método consiste en inmovilizar el ácido tungstofosfórico (TPA) en la sílice, durante la síntesis de la misma. El catalizador TPA-Silica mostró mayor actividad para la reacción de hidrólisis del acetato de etilo, que el TPA en solución. Además, el catalizador TPA-SiO<sub>2</sub> es fácilmente recuperado del medio de reacción, por un simple filtrado, y pudo ser reusado, sin ser desactivado.

Un aspecto de relevancia frente a los catalizadores soportados es el estudio del lavado de los mismos en el medio de reacción. Frecuentemente, las sales ácidas másicas de HPA y los ácidos soportados que no interaccionan tienen actividades comparables, sin embargo en ciertas reacciones, el ácido soportado puede ser parcialmente disuelto creando a largo plazo problemas de contaminación y estabilidad. Un catalizador heterogéneo que simplemente libere sus especies activas en la solución tendrá limitaciones para una utilidad práctica. En el contexto del lavado del catalizador se deben tener presente tres posibilidades:

A: El metal pasa a solución pero no actúa como un catalizador homogéneo activo.

B: El metal pasa a solución para formar un catalizador homogéneo activo.

C: El metal no pasa a solución y el catalizador observado es realmente heterogéneo en su naturaleza.

---

<sup>55</sup> Y. Izumi. *Research of Chemical Intermediates* 24, 4 (1998) 461-471.

En base a lo enunciado anteriormente, Sheldon *et al.*<sup>56</sup> recalcan la necesidad de pruebas rigurosas de heterogeneidad para catalizadores en oxidaciones en fase líquida. Sostienen que la práctica convencional de reciclado de un catalizador heterogéneo sin observar pérdida en la actividad no es una prueba de heterogeneidad. Una prueba rigurosa se obtiene sólo filtrando el catalizador a la temperatura de reacción, antes de que esta se haya completado, y el testeo posterior de la actividad del filtrado.

### 1.3. Oxidaciones Ecocompatibles

Resulta de suma importancia el desarrollo de procesos de oxidación limpios para reemplazar las sales tóxicas, como las sales de cromo y manganeso usadas actualmente.

Se debe tener en cuenta que, frecuentemente, resulta difícil reunir las demandas industriales (técnicas, económicas y medio ambientales) en el área de oxidaciones catalíticas en fase líquida. Las principales razones de ello son actividades catalíticas relativamente bajas, alta carga de catalizador para compensar dicho comportamiento e inestabilidad intrínseca de los catalizadores en las condiciones de reacción.

Las reacciones de oxidación son críticas en industrias de Química Fina. Nuevos desarrollos están teniendo lugar debido a la tendencia de la incorporación de procesos más limpios usando oxidantes benignos con el medio ambiente. Dentro de estos podemos mencionar oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno, peroxiácidos, ozono, entre otros.

Por otra parte, la utilización de una reacción altamente selectiva implica una alta producción del producto de interés y una baja obtención de sub-productos, para lograr esto, una de las claves está en el diseño del catalizador.

---

<sup>56</sup>R. Sheldon, M. Wallau, I. Arends, U. Schuchardt. *Accounts of Chemical Researchs* 31 (1998) 485-493.

### 1.3.1. Uso de oxidantes de bajo impacto ambiental

El principal problema de las reacciones de oxidación, muy importantes en síntesis orgánica, es que la mayoría de los reactivos oxidantes son de gran impacto para el medio ambiente; por ejemplo: peroxiácidos u oxidantes que involucran metales de transición como el cromo hexavalente. La alternativa sustentable es el uso de oxígeno o peróxidos (en general activados sobre catalizadores heterogéneos adecuados), lográndose una alta actividad y selectividad<sup>57</sup>, resultando el peróxido de hidrógeno el que más postulados de la Química Verde cumple.

El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se conoce como el oxidante tecnológicamente verde, ya que no forma subproductos nocivos, y es un reactivo no tóxico y ecológico, siendo agua y oxígeno sus co-productos. La ventaja principal de la oxidación con  $H_2O_2$  es su alta capacidad para permitir una gran variación de los parámetros de reacción a fin de alcanzar los resultados deseados<sup>58</sup>. Puede oxidar compuestos orgánicos con una eficiencia atómica del 47%.

A pesar del hecho que el  $H_2O_2$  es más caro que oxígeno molecular, puede ser el oxidante de elección para la Química Fina debido a su buen funcionamiento. El uso del  $H_2O_2$  como oxidante ha emergido como una alternativa viable en los procesos de oxidación en fase líquida de fenol.

El uso de oxidantes orgánicos (hidroperóxidos orgánicos) es una vía limpia, pero necesita de una segunda etapa donde se usa peróxido de hidrógeno, dando el proceso global agua como subproducto, pero requiriendo así un paso extra en comparación con las reacciones con  $H_2O_2$  como oxidante principal.

### 1.3.2. Uso de solventes de baja toxicidad

La investigación en Química Verde sobre nuevos solventes es un tópico de gran interés, ya que muchos de los solventes utilizados comúnmente en los laboratorios y en la industria química son considerados peligrosos tanto para el ambiente como por su efecto sobre la salud humana.

<sup>57</sup>W. H. Hoelderich, F. Kollmer. *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 1273-1287

<sup>58</sup>R. Noyori, M. Aoki, K. Sato. *Chemical Communications* 16 (2003) 1977-1986.

Un solvente debería ser relativamente inofensivo (no ser inflamable ni corrosivo), ser fácilmente separable de los productos y reutilizable. Además, no debería ser volátil, ni tóxico.

Para ver que tan sustentable es un solvente, es necesario analizar ciertos parámetros asociados al mismo, de los que depende el requerimiento energético para su empleo (la capacidad calorífica, el calor de vaporización, el punto de ebullición y la viscosidad). Además tener en cuenta la factibilidad de reciclado, la solubilidad del soluto, la toxicidad de los posibles subproductos, la eficacia atómica del proceso y la separación de los productos<sup>59</sup>.

En ocasiones en las que el empleo de un solvente orgánico es inevitable o presenta ventajas difíciles de superar, pueden utilizarse productos que obtenemos de la biomasa, como por ejemplo el etanol. Se tiende de esta manera a reemplazar los disolventes derivados del petróleo por otros que pueden obtenerse por procesos generalmente enzimáticos, o de esterificación a partir de alcoholes y/o ácidos procedentes de la biomasa. Tienen varias ventajas, son biodegradables, presentan una toxicidad baja o nula y una volatilidad baja y no son corrosivos, ni nocivos.

Otra de las opciones en cuanto a solventes “verdes” es el uso del agua. Si bien el agua solubiliza muy poco a la mayoría de los compuestos orgánicos, puede lograrse una buena solubilización mediante el uso de agentes tensioactivos, sistemas bifásicos y catalizadores de transferencia de fase. Quizás la principal desventaja del uso del agua es el alto costo energético para su calentamiento y enfriamiento.

### 1.3.3. Uso de condiciones suaves de energía

Otra cuestión a evaluar corresponde a la calefacción de los medios de reacción, una de las mayores fuentes de pérdida de energía en un proceso químico. Por lo general, la masa de solvente es mucho mayor que la de los reactivos, con lo cual una gran parte de la energía entregada sólo se usa para calentar el solvente.

---

<sup>59</sup> W. Leitner, P.G. Jessop, C.J. Li, P. Wasserscheid, A. Stark. *Handbook of Green Solvents*, Wiley-VCH, Weinheim, (2010).

Generamente, en las reacciones químicas que se llevan a cabo a una dada temperatura, la entrega de calor se realiza mediante sistemas que no presentan muy alta eficiencia, ejemplo, baños térmicos. En estos casos es necesario emplear energía para poder calentar y mantener la temperatura de la masa de líquido que constituye dicho baño.

En consecuencia y según lo expuesto, las reacciones donde se pueda optar por realizarlas en ausencia de solvente y a temperaturas bajas son una buena alternativa a la hora de minimizar el consumo energético, verificándose asimismo, que las reacciones en ausencia de solvente son mucho más rápidas.

**Considerando la importancia de la oxidación como una de las reacciones fundamentales en síntesis orgánica, siendo relevante tanto en la industria química como base para la producción de importantes compuestos,<sup>60</sup> se estudia en este trabajo de tesis el uso de distintos xerogeles a base de TiO<sub>2</sub>, modificada con vanadio, cerio ó heteropoliácidos tipo Keggin, como catalizadores para la oxidación en fase líquida de fenoles a quinonas, eligiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, etanol como solvente y temperatura ambiente para llevar a cabo la reacción.**

#### 1.3.4. Oxidación de Fenoles e importancia de las Quinonas

Los fenoles son una familia de compuestos que juegan importantes y específicos roles en Química Orgánica en relación con productos naturales y antioxidantes.

La oxidación de fenoles es una vía para la síntesis de moléculas orgánicas de interés biológico, siendo las quinonas un ejemplo de éstas<sup>61</sup>.

Los fenoles y naftoles pueden convertirse directamente en quinonas mediante un proceso de hidroxilación-oxidación en presencia de diferentes oxidantes. El uso de catalizadores inmovilizados para la oxidación selectiva en fase líquida representa una gran mejora en dicho proceso.

Las quinonas son unidades estructurales en una gran variedad de compuestos naturales bioactivos. Consecuentemente son intermediarios útiles en la síntesis orgánica para la producción de compuestos biológicamente activos<sup>62</sup>.

<sup>60</sup>M.G. Clerici, P. Ingallina. *Catalysis Today* 41 (1998) 351-364.

<sup>61</sup>M. Hirano, T. Ishii, T. Morimoto. *Bulletin Chemistry Society Japan* 64 (1991) 1434-1436.

<sup>62</sup>F. Derikvand, F. Bigi, R. Maggi, C.G. Piscopo, G. Sartori. *Journal of Catalysis* 271 (2010) 99-103.

Los productos naturales conteniendo estructuras de benzoquinonas muestran propiedades relevantes tales como actividades cardiovasculares, antitumorales y antibacteriales. Más aún, las benzoquinonas son productos útiles en la industria de Química Fina<sup>63</sup>. Derivados de quinona, sintetizados para la preparación de vitaminas son de interés general en la química orgánica sintética, juegan un papel importante en biosistemas.

La 2,6-dimetil-1,4-benzoquinona y la 2,6-di-*t*-butil-1,4-benzoquinona son productos intermedios clave para la síntesis de sustancias activas fisiológicamente y materiales farmacéuticos o de perfumería<sup>64</sup>.

La oxidación de 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF) es clave para la producción de 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5-TMBQ), que es un material de partida valioso para la síntesis de  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E)<sup>65,66</sup>. En primer lugar la 2,3,5-TMBQ se reduce a 2,3,5-trimetilhidroquinona (2,3,5-TMHQ) y luego reacciona con isofitol para obtener el tocoferol<sup>67</sup> (**Esquema 1.2.**), además es utilizado como antioxidante en alimentos, tratamientos medicinales y cosméticos<sup>68, 69, 70</sup>. La vitamina E tiene un papel biológico reconocido como antioxidante, es especialmente importante para prevenir la formación de hidroperóxidos derivados de los ácidos grasos poliinsaturados<sup>71</sup>. La vitamina E ha resultado ser el mejor antioxidante biológico soluble en grasa<sup>64</sup>.

La demanda de vitamina E es de más de 30.000 toneladas por año. Hoy en día, esta demanda alcanza varios millones de dólares. La razón por la que la vitamina E es tan costosa, es que la TMBQ es difícil para producir a gran escala. Por lo tanto, en los últimos años muchos científicos se han dedicado y dedican a estudiar la manera de cómo lograr la producción de TMBQ, de una manera rápida, eficaz y a bajo costo.<sup>72, 73, 74</sup>

<sup>63</sup>M.M. Hashemi, B. Eftekhari-Sis, B. Khalili, Z. Karimi-Jaberi. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16 (2005) 1082-1084.

<sup>64</sup>I.G. Kolesnik, E. G. Zhizhina, K. I. Matveev. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153 (2000) 147-154.

<sup>65</sup>W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher. *Catalysis Today* 121, 1 (2007) 45-57.

<sup>66</sup>P.Schudel, H. Mayer, O. Isler, in: W.H. Sebrell, R.S. Harris (Eds.), *The vitamins*, Academic Press, New York, (1972)

<sup>67</sup>C. Mercier, P. Chabardes. *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994) 1509-1518.

<sup>68</sup>L.F. Tietze, K.M. Sommer, J. Zinngrebe, F. Stecker. *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 257-259.

<sup>69</sup>T. Netscher, G. Malais, W. Bonrath, M. Breuninger. *Catalysis Today* 121, 1 (2007) 71-75.

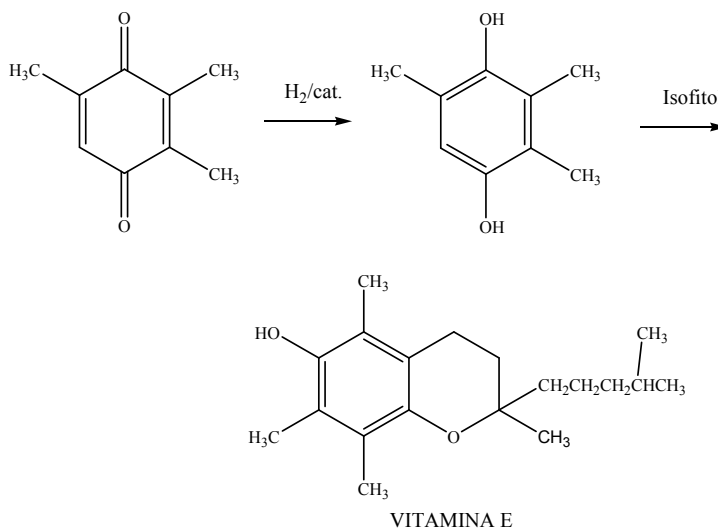
<sup>70</sup>G. Hernandez-Torres, A. Urbano, M. Carmen Carreo, F. Colobert. *Organic Letters* 11, 21 (2009) 4930-4933.

<sup>71</sup>L. Packer, S. U. Weber, G. Rimbach. *The Journal of Nutrition* 131, 2 (2001) 3695-3735.

<sup>72</sup>Y. Liu, Y. Fu. *Ceramics International* 36 (2010) 1597-1601.

<sup>73</sup>O.A. Kholdeeva, I.D. Ivanchikova, M. Guidotti, N. Ravasio, M. Sgobba, M.V. Barmatova. *Catalysis Today* 141 (2009) 330-336.

<sup>74</sup>C. Saux, L.R. Pizzio, L.B. Pierella. *Applied Catalysis A: General* 452 (2013) 17-23.



### Esquema 1.2. Síntesis de Vitamina E.

Se han estudiado diversos sistemas para emplear en la oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ. Entre ellos el sistema homogéneo ácido vanadofosfomolibdico/  $O_2$ <sup>75</sup>, si bien con buenos resultados, con problemas para su posterior separación. Hasta hace un tiempo atrás, la oxidación estequiométrica de 2,3,6-TMF con  $MnO_2$ ,  $HNO_3$ , o de otros reactivos peligrosos<sup>76</sup>, fue la principal vía para la producción industrial de 2,3,5-TMBQ. Catalizadores a base de Cr y silica mesoporosa<sup>77</sup> y Al, P y titania<sup>78</sup>, también han sido empleados, con buenos rendimientos (entre 64 y 85%, respectivamente), sin embargo, se observó la lixiviación sustancial de cromo en el primer sistema, mientras que la heterogeneidad de este último sistema no se ha demostrado.

Trukhan *et al.*<sup>76</sup> estudiaron un sistema que contiene V-Ti en silica mesoporosa. Estos catalizadores resultaron eficaces para la oxidación de 2,3,6-TMP a 2,3,5-TMBQ con  $H_2O_2$  acuoso, obteniendo elevada selectividad (por encima de 86% cuando la conversión del TMF es del 100%). No observaron lixiviación del titanio durante el proceso de oxidación; sin embargo, ocurre una pérdida de las propiedades catalíticas, debido al colapso de la estructura del catalizador con el reuso del mismo.

<sup>75</sup>O.A. Kholdeeva, A.V. Golovin, R.I. Maksimovskaya, I.V. Kozhevnikov, *Journal of Molecular Catalysis* 75 (1992) 235-244

<sup>76</sup>N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, E.A. Paukshtis, A.N. Shmakov, O.A. Kholdeeva. *Journal of Catalysis* 202 (2001)110-117.

<sup>77</sup>R.J. Mahalingam, S.K. Badamali, P. Selvam. *Chemistry Letters* 28, 11 (1999) 1141-1142.

<sup>78</sup>R. J. Mahalingam, P. Selvam. *Chemistry Letters* 6 (1999) 455-456.



La oxidación del 2,3,6-trimetilfenol a la 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona se lleva a cabo en escala industrial usando cloruro cúprico y diversos co-catalizadores<sup>79</sup>. Las desventajas que se pretenden superar en estos sistemas son el uso de catalizadores homogéneos, que conducen a los conocidos problemas de separación del catalizador y una probable contaminación en el producto de interés, el empleo de reactivos y/o solventes clorados y problemas de corrosión (se utiliza ácido sulfúrico en el medio).

---

<sup>79</sup> W. Bonrath, T. Netscher. *Applied Catalysis A: General* 280 (2005)55-73.

# **CAPÍTULO 2**

**EXPERIMENTAL**

## 2.1. Síntesis de los Catalizadores por el Método Sol-Gel

### 2.1.1. Cerio-Titanio

El material Cerio-Titanio se preparó por el método de sol-gel usando isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%) y nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich, 99%) como precursores. Se seleccionó etanol absoluto (Aldrich, 99.8%) como solvente para ambos reactivos, con una relación molar alcóxido/solvente de 1/16; manteniendo esta relación fija, se utilizó la cantidad de etanol necesaria para solubilizar el precursor de cerio.

La solución de isopropóxido de titanio y etanol absoluto, se mantuvo a reflujo y en agitación por 15 minutos. Luego se agregó la solución etanólica de nitrato de cerio. Esta mezcla, se mantuvo a reflujo y en continua agitación. Se ajustó el pH de la mezcla (pH=2, 3 ó 4) con una solución de HNO<sub>3</sub> (Anedra, 40%). Posteriormente, se agregó el agua durante un período de 4 horas en base a una relación molar agua/alcóxido de 8.

Las cantidades de reactivos y la lenta adición de agua a la mezcla se eligieron adaptando la síntesis seguida por T. López *et al.*<sup>80</sup>, con el objetivo de lograr una significativa interacción entre los iones involucrados y las especies hidrolizadas (-Ti-OH, -Ti-O, -Ti-OR).

La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo hasta que se formó un gel amarillento. El xerogel se obtuvo por secado en aire a 50°C durante 24 h. Finalmente, éste se calcinó en aire a 200°C y 800°C durante 4 horas.

### 2.1.2. Vanadio-Titanio

Los materiales vanadio-titanio fueron preparados por el método sol-gel usando isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%) y acetilacetato de vanadilo (Fluka, 97%) como precursores<sup>81</sup>. Se seleccionó etanol absoluto (Aldrich, 99.8%) como solvente para ambos reactivos, con una relación molar alcóxido/solvente de 1/16; manteniendo esta relación

<sup>80</sup> T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1873-188.

<sup>81</sup> H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, A. Auroux. *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 121-128.

fija, se utilizó la cantidad de etanol necesaria para solubilizar el precursor de vanadio, junto con agitación y temperatura.

La mezcla del alcóxido de titanio con etanol absoluto se mantuvo a reflujo y en continua agitación. Luego se agregó la solución caliente del precursor de vanadio. Se mantuvo por 15 minutos en dichas condiciones.

Se ajustó el pH de la mezcla con una solución de HNO<sub>3</sub> (Anedra, 40%) hasta lograr el valor de pH deseado, 4. Posteriormente, se agregó el agua gota a gota para lograr una relación molar agua/alcóxido de 8. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo hasta la formación del gel. El xerogel se obtuvo por secado en aire a 50°C durante 24 horas. Luego fue calcinado en aire a 200°C y 400°C durante 4 horas.

Cabe señalar que inicialmente se realizaron ensayos con metavanadato de amonio como precursor de vanadio, pero éste resultó muy poco soluble en etanol. Sumado a esto, presenta mayor toxicidad. De ahí que se optó por el acetilacetonato de vanadilo.

### 2.1.3. Titania

Fueron preparadas muestras sin cerio ni vanadio, 100% (p/p) TiO<sub>2</sub>, siguiendo un esquema similar de síntesis (2.1.1. y 2.1.2.), de modo de tenerlas como material de referencia.

Los materiales se prepararon por el método sol-gel utilizando isopropóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97 %). Se utilizó como solvente etanol absoluto (Aldrich, 99.8 %), con una relación molar de alcóxido /solvente de 1/16.

La mezcla se mantuvo a reflujo con agitación continua. El pH de la solución se ajustó al valor deseado (pH=1, 2, 3 ó 4) con una solución de HNO<sub>3</sub> (Anedra, 40 %). Luego se añadió agua durante 4 horas, en base a una relación molar agua/alcóxido de 8.

La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo hasta formación del gel. El xerogel se obtuvo por secado con aire 50°C durante 24 h. Finalmente fue calcinado en aire a 200, 400 y 800°C durante 4 horas.

#### 2.1.4. Heteropolioxomolibdatos inmovilizados en Titania

Estos catalizadores se prepararon por el método sol-gel, introduciendo modificaciones a la técnica de síntesis mencionada previamente (2.1.3.). Se modificó el valor de pH de mezcla a pH=1 mediante una solución de HNO<sub>3</sub> (Anedra 40%) y se incorporaron en la mezcla los heteropolioxomolibdatos con estructura Keggin mediante soluciones etanólicas de sus respectivos heteropoliácidos (HPAs), de acuerdo a la concentración deseada 5, 10, 15 y 30 % (p/p) del HPA en TiO<sub>2</sub>.

Se utilizaron los siguientes HPAs, con estructura Keggin: H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (PMo) (Fluka) y el H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> (VPMo), preparado en nuestro laboratorio<sup>82</sup>. Los xerogeles se calcinaron en aire a 200°C por 4 horas.

Adicionalmente, se preparó TiO<sub>2</sub> en las mismas condiciones como material de referencia.

## 2.2. Técnicas de caracterización de los materiales

El propósito primario de las caracterizaciones es proveer las bases para entender la interrelación entre actividad y selectividad de un catalizador y sus propiedades físicas y químicas.

La caracterización de los catalizadores es relevante en su manufactura y en la optimización de procesos catalíticos. La composición química, la superficie y la estructura porosa de un catalizador industrial son generalmente complejas debido a los requerimientos respecto a la actividad, selectividad y tiempo de vida. Más aún, un catalizador que podría denominarse “ideal” debe satisfacer criterios óptimos de aplicaciones técnicas tales como tamaño de partícula, forma externa, fuerza mecánica, densidad y conductividad térmica.

---

<sup>82</sup>P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres. *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 101-111.

### 2.2.1. Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier- FT-IR

Con el fin de comprender mejor las interacciones capaces de manifestarse en los sólidos, los compuestos sintetizados se estudiaron por Espectroscopía Infrarroja (**Apéndice 1**).

En principio, para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, se decidió seguir el método de identificación, por similitud de bandas. Esto permite verificar la pureza de los compuestos y evaluar en los sólidos la influencia de las modificaciones que se realicen.

Para obtener el espectro de los sólidos, se utilizó un equipo Thermo Bruker IFS 66. Las muestras se midieron en el modo de transmisión, a temperatura ambiente y con una resolución de número de onda de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los sólidos fueron molidos y se prepararon pastillas de KBr. El rango de medición fue de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa - DRS

Cuando se desean analizar compuestos en estado sólido es posible utilizar los principios de la espectroscopía UV-visible, adaptando al instrumento de medida una cámara denominada de “reflectancia difusa”.

De esta manera, la técnica de DRS (**Apéndice 2**) ofrece una herramienta teórica y experimental para obtener espectros de las regiones ultravioleta y visible para muestras sólidas capaces de producir una fuerte dispersión de la radiación. A partir de los cuales se puede obtener información sobre la simetría y el entorno de iones de metales de transición.

En el presente trabajo, el estudio por reflectancia difusa de las muestras sólidas se realizó con un espectrofotómetro de doble haz UV-visible Perkin Elmer Lambda 35, al cual se le adicionó una cámara de reflectancia difusa.

Las condiciones de medida utilizadas fueron: un rango de longitudes de onda entre 200 y 1100 nm, un ancho de ventana de 2 nm, una velocidad de 240 nm/min y Spectralon como material de referencia. Las muestras en polvo se compactaron en un portamuestra de teflon y se cubrieron con una ventana circular de cuarzo, lográndose un espesor de muestra de 2 mm.

### 2.2.3. Difracción de Rayos X - DRX

El análisis por DRX (**Apéndice 3**) de los catalizadores se realizó con el fin de identificar las diferentes fases cristalinas presentes y el grado de cristalinidad de los sólidos.

Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos mediante un difractómetro Philips PW-1390 (control del canal), PW-1394 (control de motor) empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni para valores de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$ . Las condiciones de operación utilizadas fueron: 20 mA en la fuente de corriente, 40 kV en la fuente de alta tensión, velocidad del goniómetro  $2^\circ (2\theta)/\text{min}$  y amplitud de la escala vertical 1000 cuentas por segundo.

### 2.2.4. Determinación de las Propiedades Texturales

Para determinar el área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen de poros y el diámetro medio de poro de las muestras sólidas se usó el método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller. Para ello se llevó a cabo el estudio de fisisorción de  $\text{N}_2$  sobre las muestras (**Apéndice 4**).

Las isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  fueron determinadas por medio de un analizador de área superficial y porosidad Micromeritics ASAP 2020. La desgasificación previa se realizó durante 700 min a  $100^\circ\text{C}$  por debajo de  $30 \mu\text{m Hg}$ .

### 2.2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona rápidamente información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación (**Apéndice 5**).

Los espectros Raman de dispersión se registraron en un espectrómetro Raman Horiba Jobin Yvon-T64000, por microscopía confocal y empleando un detector criogénico. El objetivo del microscopio utilizado fue de 10X, la fuente láser fue de  $\text{Ar}^+$  de 514 nm de longitud de onda y la potencia seteada a un valor de 1 watt.

### 2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido – SEM-EDAX

La técnica de microscopía electrónica de barrido (**Apéndice 6**) permite obtener imágenes en dos dimensiones, con una resolución del tamaño de partículas de 1 a 10 nm.

El análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDAX) permite obtener información química del *bulk* de los elementos presentes en la muestra y realizar un mapeo de los distintos elementos.

Las microfotografías de los catalizadores se obtuvieron previa metalización de las muestras con una capa muy delgada de oro, para evitar distorsión de la imagen por acumulación de electrones en la superficie de la muestra, lo cual genera una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos.

Se obtuvieron micrografías de barrido electrónico de los xerogeles calcinados y sin calcinar por medio de un Microscopio Philips 505. Se trabajó con un voltaje acelerador de 20 eV variando la magnificación entre 2500X y 10000X. La composición química de los materiales sintetizados se analizó por medio de dispersión de rayos X (EDAX) acoplado al microscopio.

### 2.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión - TEM

De la observación llevada a cabo por TEM (**Apéndice 7**) se tomaron micrografías representativas de cada catalizador. A partir de las mismas se midieron los tamaños de partículas metálicas.

El equipo utilizado en este estudio fue un Microscopio JEOL, modelo JEM-2010. Sobre el portamuestra de rejilla se colocó una película de acetato butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, y para formar agujeros se colocaron gotas de glicerina. Finalmente se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia.

### 2.2.8. Titulación Potenciométrica

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una determinación rápida y comparativa de la acidez de los catalizadores (**Apéndice 8**).



La titulación de una dispersión de los catalizadores sólidos se realizó con un titulador automático (Metrohm, 794 Basic Titrimo) y un electrodo solvotrode. Para ello una determinada masa de sólido (0.0300 g) fue suspendida en 40 ml de acetonitrilo; luego se agitó durante 90 min. con el fin de alcanzar el preequilibrio, previo agregado de 0.05  $\mu$ l de una solución de *n*-butilamina en acetonitrilo (0.025 N). La titulación automática continúa con el agregado de 0.05  $\mu$ l de la solución de base cada 120 segundos, a temperatura ambiente. Se da por finalizada la titulación, cuando se obtienen tres o más medidas consecutivas de potencial constante.

### 2.2.9. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ( $^{31}\text{P}$ MAS NMR)

Para la adquisición de los espectros de MAS-NMR (*Magic Angule Spinning*) (Apéndice 9) fue usado un espectrómetro Bruker Avance II.

Se obtuvieron espectros de NMR por polarización directa de  $^{31}\text{P}$  con rotación del ángulo mágico y desacople de  $^1\text{H}$  durante la adquisición. Fue empleado un soporte de 4 mm de diámetro y 10 mm de altura, utilizando 4.8 pulsos microsiemens, un tiempo de repetición de entre 2 y 4 s según la muestra y desacople de protones por onda continua, con una potencia equivalente a 31.25 kHz, a temperatura ambiente. La velocidad de rotación fue de 8 kHz. Se utilizó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% como referencia externa.

### 2.3. Test Catalítico

La reacción de oxidación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch de vidrio a 20°C y con agitación continua. En el reactor se incorporaron: 1 mmol de sustrato, 5 ml del solvente y 0.07 g de catalizador. Posteriormente, se adicionó gota a gota 1 ml de peróxido de hidrógeno acuoso ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Analquim 70% (p/v)).

### 2.3.1. Técnicas utilizadas para seguimiento de reacción

#### 2.3.1.1. Cromatografía Capa Delgada (CCD)

Para los ensayos en los cuales se optimizaron las condiciones de reacción, el avance de las reacciones se siguió mediante CCD, utilizando cromatofolios de gel de sílice extendida sobre aluminio con indicador de fluorescencia (Merck). La visualización de los cromatogramas se realizó con lámpara UV de 254 nm.

El criterio adoptado para considerar finalizada una reacción involucró la desaparición de uno de los reactivos o la observación de constancia en el aspecto del cromatograma de alícuotas sucesivas.

#### 2.3.1.2. Cromatografía Gaseosa (CG)

##### 2.3.1.2.a. Cuantificación de 2,6-DMF y 2,6-DMBQ

Se recurrió a la técnica de CG para el estudio de la oxidación de 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) a 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ).

El equipo utilizado fue un Cromatógrafo Varian Satr 3400 CX, columna WCOT Fused Silica, fase estacionaria CP-Sil 5 CB y registrador c-r8a Cromatopac Shimadzu. Se emplearon patrones de 2,6-DMF (Aldrich 99%) y 2,6-DMBQ (Aldrich 99%).

Las condiciones de corrida fueron: temperatura de inyector 200°C, temperatura del detector de 200°C.

Se seleccionó el siguiente programa de calentamiento para la columna: temperatura inicial 50°C por 3 minutos, una rampa de 10°C/min hasta 210°C. Finalmente una rampa de 20°C/min hasta 240°C y se mantiene a esa temperatura por 2 minutos.

El procedimiento para la toma y el tratamiento de las muestras de reacción consistió en: tomar una alícuota de 150 µl para 6 ml totales de mezcla de reacción (este valor se propone de manera tal de no superar el 20% del volumen total, para no afectar la relación de los reactivos en la reacción); luego filtrar con embudo y papel de filtro y lavar con 0.6 µl de diclorometano (Anedra, como reactivo analítico). Agregar 0.6 µl de H<sub>2</sub>O destilada y agitar enérgicamente. Descartar la fase acuosa y secar el extracto orgánico sobre sulfato de

sodio anhidro. Finalmente, realizar una dilución 1/9 en acetona de la fase orgánica obtenida.

La estandarización es el proceso por el que se determina experimentalmente la relación entre la señal y la cantidad de analito. La composición de las muestras de reacción fue determinada por el método de normalización de áreas. A partir de aquella se calcularon la conversión porcentual de 2,6-DMF y la selectividad porcentual hacia la 2,6-DMBQ.

### 2.3.1.2.b. Cuantificación de 2,3,5-TMBQ

Se recurrió a la técnica de CG para el estudio de la oxidación de 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF) a 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5-TMBQ).

El equipo utilizado fue un Cromatógrafo Shimadzu 2014 con detector FID (Ionización de llama) y una columna Supelco (SPB-1, 30 m x 0.32 mm x 1.00  $\mu$ m). Las condiciones de corrida fueron: temperatura de inyector 210°C, modo de inyección *split*, flujo de 50°C/min y temperatura del detector de 240°C.

En base a ensayos previos se seleccionó el siguiente programa de calentamiento para la columna: temperatura inicial 70°C por 2 minutos, una rampa de 10°C/min hasta 124°C, se mantiene a esa temperatura por 6 minutos y por último, una rampa de 50°C/min hasta 240°C y se mantiene a esa temperatura por 3 minutos.

El procedimiento para la toma y el tratamiento de las muestras fue el mismo que el descrito en el ítem 2.3.1.2.a.

La composición de las muestras de reacción fue determinada por el método de normalización de áreas. El método de normalización de las áreas, consiste en eluir todos los componentes de la muestra, determinar las áreas de todos los picos eluidos y obtener las correspondientes áreas de pico corregidas (mediante los factores de respuesta del detector). La concentración del analito se obtiene de la relación entre su área y el área total de los picos de todos los componentes de la muestra.

Para el componente x,

$$\% \text{ de } x = (\text{Acorregida de } X / \Sigma \text{ Acorregidas}) * 100$$

La selectividad, fue determinada haciendo el cociente entre el área corregida de la quinona deseada y área total de productos formados.

$$\text{Selectividad: } (A_{\text{quinona}}/A_{\text{productos}})*100$$

La conversión porcentual (%Ct) fue determinada a partir de la concentración del analito al tiempo  $t$  ( $x_t$ ) y la concentración inicial del analito ( $x_0$ ) según:

$$\% \text{ Ct} = (x_0 - x_t / x_0) * 100$$

### 2.3.1.3. Espectroscopía UV-vis

Los espectros UV-visible de las soluciones se tomaron en celdas de cuarzo a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz, lámpara de tungsteno y deuterio para las longitudes de onda de la región visible y UV, respectivamente. Las condiciones de medida fueron: rango 200 a 1100 nm, velocidad de barrido 480 nm/min y *slit* 1 nm. Se utilizó como referencia etanol (Soria 96%). Se prepararon diluciones en etanol (30 ppm) de los crudos cuya obtención se describe a continuación, **item 2.3.2.**

### 2.3.2. Aislamiento del producto de reacción

Una vez finalizada la reacción, la mezcla se centrifugó para separar el catalizador y la solución resultante se diluyó en 10 ml de agua destilada. Luego se extrajo con diclorometano (2 x 5 ml). El extracto orgánico se secó sobre sulfato de sodio anhidro con posterior filtrado. La evaporación del solvente se llevó a cabo mediante un evaporador rotatorio. Finalmente, el producto obtenido se secó al vacío hasta peso constante y fue identificado como crudo de reacción.

El rendimiento fue determinado según la relación entre el peso estimado de producto (crudo) y el valor teórico esperado.

### 2.3.3. Técnicas utilizadas para la identificación de productos

#### 2.3.3.1. Cromatografía Gaseosa-Espectrometría Masa (CG-EM)

Los productos de reacción fueron identificados por un detector de masa (Perkin Elmer Q-Mass 910) acoplado a un cromatógrafo gaseoso (Perkin Elmer Autosystem).

Las muestras fueron preparadas diluyendo 10 mg de producto en 0.5 ml de acetona.

#### 2.3.3.2. Resonancia Magnética Nuclear ( $^{13}\text{C}$ -NMR y $^1\text{H}$ -NMR)

Con el objeto de identificar los productos en los crudos resultantes de la reacción se obtuvieron los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR y  $^1\text{H}$ -NMR de las soluciones de los crudos en triclorometano deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Las medidas se llevaron a cabo con un espectrómetro Bruker, 200 MHz, a  $20^\circ\text{C}$  y usando tetrametilsilano como estándar interno.

### 2.4. Procesamiento y titulación yodométrica de las soluciones de $\text{H}_2\text{O}_2$

Las soluciones comerciales de peróxido de hidrógeno fueron valoradas por yodometría (**Apéndice 10**) antes de su uso. Se realizó una dilución 1/250 de la solución comercial. Se tomaron 10 mL de la misma y se adicionaron a una solución preparada a partir de 1.2 g de KI y 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. Se agitó la mezcla por 30 minutos. Luego se procedió a titular con una solución de concentración conocida de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Se utilizaron 3 gotas de una solución 1% (p/v) de almidón como indicador específico del punto final de la valoración.

De manera similar a la descrita se cuantificó la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción (0.071 g de catalizador, 1 mmol de sustrato, 5 ml etanol y 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  70% p/v), a partir de 80  $\mu\text{L}$  de la misma y con un filtrado previo para separar el catalizador.

# **CAPÍTULO 3**

## **CATALIZADORES CERIO-TITANIO**

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y actividad de los catalizadores Cerio-Titanio en la reacción de oxidación del 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) a la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ). Se estudia el efecto de las variables de la síntesis sol-gel como pH, concentración del metal y temperatura de calcinación; además una variable de reacción, como la naturaleza del solvente. Se evalúa la estabilidad de los catalizadores y la eficiencia del sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/xerogel.

Se emplean las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub>, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopía Raman, Espectroscopía UV-vis de Reflectancia Difusa (DRS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para la caracterización de los catalizadores sintetizados.

### 3.1. Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método sol-gel, siguiendo el esquema de síntesis descrito previamente (**sección 2.1.1.**). Se incorporó en la síntesis el Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en soluciones etanólicas para obtener distintos porcentajes 5, 10 y 15 % (p/p) del óxido de Cerio en la titania. Luego, con el agregado de una solución de HNO<sub>3</sub> se fue modificando el pH hasta alcanzar el valor deseado (pH=2, 3 ó 4). Finalmente se agregó la cantidad de agua para mantener la relación molar agua/alcóxido seleccionada.

Los xerogeles se secaron a 50°C, y luego se calcinaron en aire a 200°C y 800°C por 4 horas. Estos se denominaron: xCeTi-pH-T, siendo x el % (p/p) nominal de CeO<sub>2</sub>, el pH de síntesis y T, la temperatura del tratamiento térmico. A la titania preparada en las mismas condiciones, se la denominó Ti-pH-T.

A continuación se lista la serie de catalizadores preparados de acuerdo a la nomenclatura presentada:

- 5CeTi-pH4-200
- 10CeTi-pH2-50
- 10CeTi-pH2-200
- 10CeTi-pH2-800
- 10CeTi-pH3-200

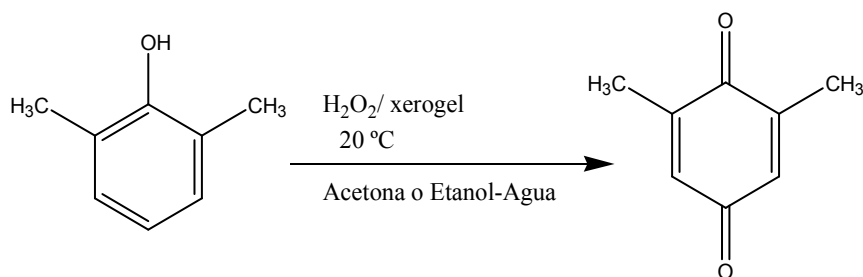
- 10CeTi-pH4-200
- 15CeTi-pH4-200
- Ti-pH2-200
- Ti-pH3-200
- Ti-pH3-800
- Ti-pH4-200

Nota: Para simplificar la nomenclatura, la variable, pH ó T, que se mantenga constante en una comparación, no se explicitará. Ejemplo: Para los catalizadores con 10% de CeO<sub>2</sub>, sintetizados a un mismo pH y tratados a distintas temperaturas, se usará: 10CeTi-50, 10CeTi-200 y 10CeTi-800.

### 3.2. Test Catalítico

Para evaluar la actividad catalítica de los xerogeles preparados se llevó a cabo la reacción de oxidación del 2,6-DMF a 2,6-DMBQ (**Esquema 3.1.**) .

El transcurso de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa delgada (CCD) de silicagel a diferentes tiempos. Utilizando los patrones comerciales de 2,6-DMF y 2,6-DMBQ (Aldrich, 99%), y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Anedra, reactivo analítico) como solvente de corrida.



**Esquema 3.1.** Oxidación del 2,6-DMF a 2,6-DMBQ

Por otra parte, se prepararon diluciones etanólicas de los crudos y se analizaron por espectroscopía UV-vis.



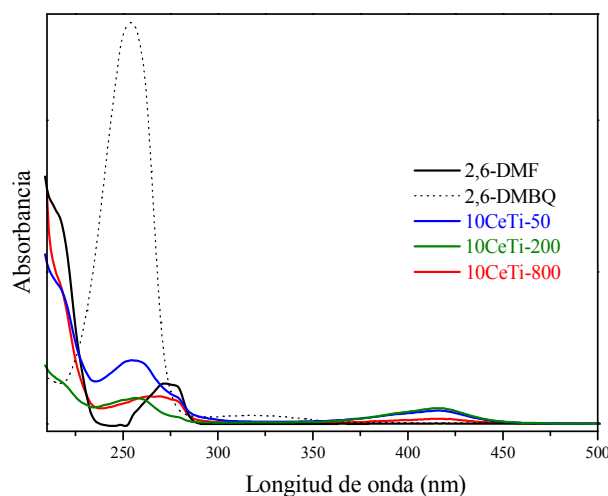
### 3.3. Medidas de Actividad y Selectividad. Correlación con las propiedades de los catalizadores.

#### 3.3.1. Efecto de la temperatura del tratamiento térmico

Se seleccionaron los xerogeles con 10% de contenido en ceria, sintetizados a un mismo valor de pH (pH=2), 10CeTi-50, 10CeTi-200 y 10CeTi-800. Éstos fueron probados en la oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ. Se utilizó  $H_2O_2$  como oxidante y acetona como solvente. Las reacciones se siguieron hasta 5, 1.5 y 8 horas respectivamente, tiempo en el que se observó la desaparición del reactivo, 2,6-DMF, en la cromatoplaaca (CCD).

Los espectros UV-vis de las diluciones de los respectivos crudos se muestran en la **Figura 3.1**. La 2,6-DMBQ tiene su máximo de absorción a 253 nm y el 2,6-DMF a 205 nm, con un hombro a 215 nm y otra banda a 272 nm.

Tanto en el caso de 10CeTi-50 como 10CeTi-200 se aprecia la aparición de 2,6-DMBQ de acuerdo a lo monitoreado por CCD. En dichos espectros, se distingue además otra banda con un máximo de absorción en 416 nm, que podría atribuirse a un intermediario, un subproducto ó al lixiviado del catalizador en el medio de reacción.



**Figura 3.1.** Espectros UV-vis de diluciones de los crudos de reacción. Se presentan los espectros de las soluciones de patrones comerciales de 2,6-DMF y 2,6-DMBQ.

Para el xerogel calcinado a 800°C, se puede observar que la banda correspondiente al reactivo de partida es la de mayor intensidad respecto a los otros dos casos, mostrando la menor actividad catalítica del mismo en coincidencia con lo observado por CCD.

Si comparamos el comportamiento de los catalizadores tratados a 50°C y a 200°C, podemos concluir que este último fue el que mostró mejor actividad, observándose por CCD la conversión total del 2,6-DMF en 1.5 horas de reacción, frente a 5 horas para el catalizador secado a 50°C. Esto fue corroborado mediante el análisis espectroscópico de los correspondientes crudos de reacción, donde la banda correspondiente al reactivo de partida es de menor intensidad para el xerogel calcinado a 200°C.

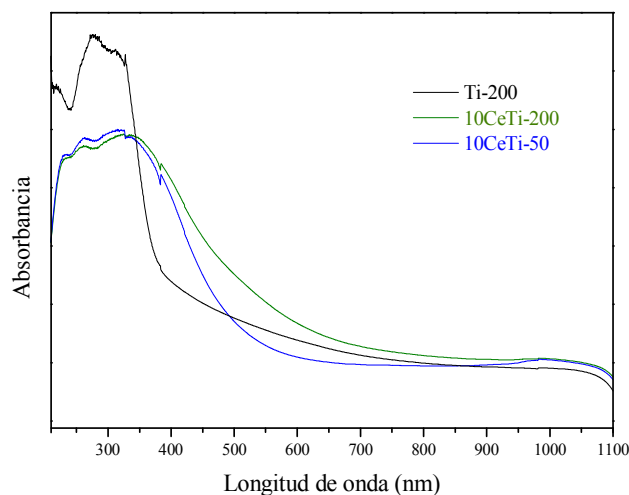
Los catalizadores sólidos frescos se caracterizaron mediante espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (**Figura 3.2.**). El espectro de DRS de TiO<sub>2</sub> sin modificar, presenta dos bandas, una de ellas entre 200 y 250 nm, y la otra entre 260 y 350 nm para la muestra tratada a 200°C, siendo el mismo un sólido blanco. De acuerdo a lo reportado en bibliografía<sup>83, 84</sup>, la banda en el rango entre 200 y 240 nm se atribuye a una transferencia de carga de los sitios aislados de titanio tetraédrico, entre el anión O<sup>2-</sup> y los átomos centrales de Ti<sup>4+</sup>, mientras que para Ti octaédrico la banda aparece alrededor de 260-330 nm.

El agregado de cerio, provoca un desplazamiento hacia el visible de la banda ubicada entre 260-350 nm, extendiéndose hasta *ca.* 600 nm para la muestra tratada a mayor temperatura (10CeTi-200); estos materiales presentan un color amarillento. Se podría suponer una coordinación octahédrica para Ti<sup>4+</sup> en las muestras que contienen cerio. Por otra parte, bandas a 275 y 234 nm se asignan a la transferencia de carga O-Ce<sup>4+</sup> en especies aisladas Ce<sup>4+</sup> y la transferencia de carga O-Ce<sup>3+</sup>, respectivamente<sup>85</sup>.

<sup>83</sup> H. Nur, N. Y. Hau, I.I. Misnon, H. Hamdam, M.N.M. Muhiid. *Materials Letters* 60 (2006) 2274-2277.

<sup>84</sup> M.I. Zaki, N.E. Fouad, G.A.H. Mekhemer, T.C. Jagadale, S.B. Ogale. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 385 (2011) 195-200.

<sup>85</sup> A. Pepe, M. Aparicio, S. Cere, A. Durán. *Journal of Non-Crystalline Solids* 348 (2004) 162-171.



**Figura 3.2.** Espectros DRS de los xerogeles mixtos 10CeTi-pH2 y Ti.

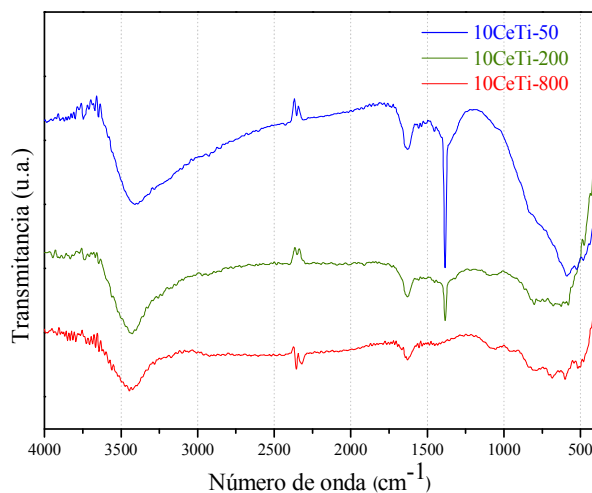
Continuando con la caracterización, se muestran en la **Figura 3.3.** los espectros FT-IR de los xerogeles mixtos obtenidos a distintas temperaturas de tratamiento. El pico principal de absorción de  $\text{TiO}_2$  se atribuye al enlace Ti-O que aparece a  $500\text{-}510\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la fase anatasa<sup>32</sup>. La banda alrededor de los  $600\text{ cm}^{-1}$  aparece a causa de las vibraciones Ti-O-Ti, enlace que resulta de las reacciones de condensación. Esta se aprecia como una banda bien ancha e intensa para la muestra de titania<sup>86</sup> pero se modifica para los materiales  $\text{xCeTi}$ , esto evidenciaría la presencia de enlaces Ti-O-Ce en los xerogeles mixtos.

Se pueden distinguir bandas anchas de absorción a *ca.*  $3400\text{ cm}^{-1}$  para todas las muestras, correspondientes al modo de elongación del grupo -OH, cuyo origen se atribuye a la presencia de agua ocluida y grupos titanoles superficiales (Ti-OH) con puentes H. La presencia de un pico fuerte alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondería al estiramiento de los grupos oxhidrilos presentes ó a la deformación de moléculas de agua<sup>86</sup>. La hidrólisis del alcóxido de titanio, a un pH ácido es más rápida que el proceso de condensación, ocasionando la producción de un gel rico en grupos hidroxilos<sup>87</sup>.

<sup>86</sup> S. Tursiloadi, H. Imai, H. Hirashima. *Journal of Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 271-276.

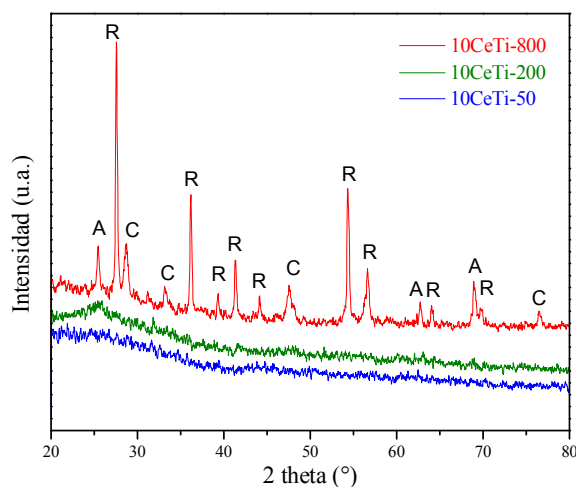
<sup>87</sup> C.B. Rodella, L. A. O. Nunes, M.J. Saeki, P. M. Padilha, A.O. Florentino. *Química Nova* 25, 2 (2002) 209-213

Además, se puede apreciar a  $1385\text{ cm}^{-1}$  una contaminación por nitrato, pico intenso para la muestra seca a  $50^\circ\text{C}$ , pero que desaparece luego del tratamiento térmico (**Figura 3.3.**).



**Figura 3.3.** Espectros FT-IR de xerogeles mixtos que contienen 10CeTi-pH2. Efecto de la temperatura de tratamiento.

Los difractogramas correspondiente a estos sólidos (**Figura 3.4.**), muestran que tanto los materiales secos a  $50^\circ\text{C}$ , como los calcinados a  $200^\circ\text{C}$  son amorfos. Sin embargo para el sólido calcinado a  $800^\circ\text{C}$  fue posible la identificación de fases cristalinas. Esto se realizó por comparación con las tarjetas de JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Nro. 88-1173, 83-2243 y 78-0693, para las fases del dióxido de titanio (rutilo, anatasa) y dióxido de cerio (cerianita), respectivamente. De acuerdo a ellas, las principales reflexiones (hkl) consideradas para rutilo tetraédrico proceden de los planos (110), (211) y (101) con valores de  $2\theta = 27.7^\circ$ ,  $54.8^\circ$  y  $36.3^\circ$ , respectivamente. Por su parte, se reporta para la fase tetragonal, anatasa, un pico principal originado desde planos (101) con un valor de ángulo de difracción de  $2\theta = 25.3^\circ$ . En el difractograma se puede observar la presencia del pico principal que caracteriza la fase cúbica del  $\text{CeO}_2$ , cerianita, que corresponde al plano cristalino (111) con ángulo de difracción en un valor de  $2\theta$  de  $28.5^\circ$ .



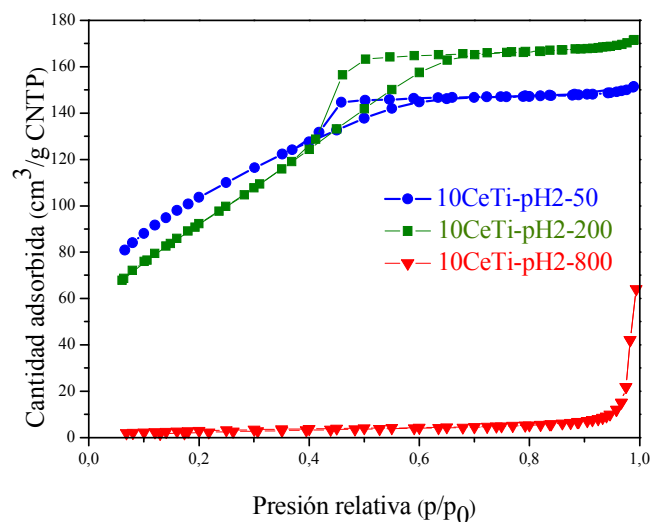
**Figura 3.4.** Difractogramas de los xerogeles 10CeTi-pH2. Efecto de la temperatura de tratamiento. (R) Fase rutilo  $\text{TiO}_2$ , (A) Fase anatasa  $\text{TiO}_2$ , (C) Fase cúbica  $\text{CeO}_2$ .

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los xerogeles a distintas temperaturas de secado y calcinación, se muestran en la **Figura 3.5**.

La forma de las isothermas de las muestras 10CeTi-pH2 a 50°C y 200°C, son de tipo IV<sup>7</sup>, características de sólidos mesoporosos, y presentan un ciclo de histéresis de tipo H2, característica de materiales sol-gel porosos con tamaño y forma no uniforme<sup>88</sup>.

Por otra parte, las isothermas de todas las muestras calcinadas a 800°C son de tipo II, de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller<sup>87</sup>, correspondiente a sólidos no porosos.

<sup>88</sup> S. Brauner, L.S. Deming, E. Deming, E. Teller. *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.



**Figura 3.5.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los xerogeles 10CeTi-pH2. Efecto de la temperatura de tratamiento.

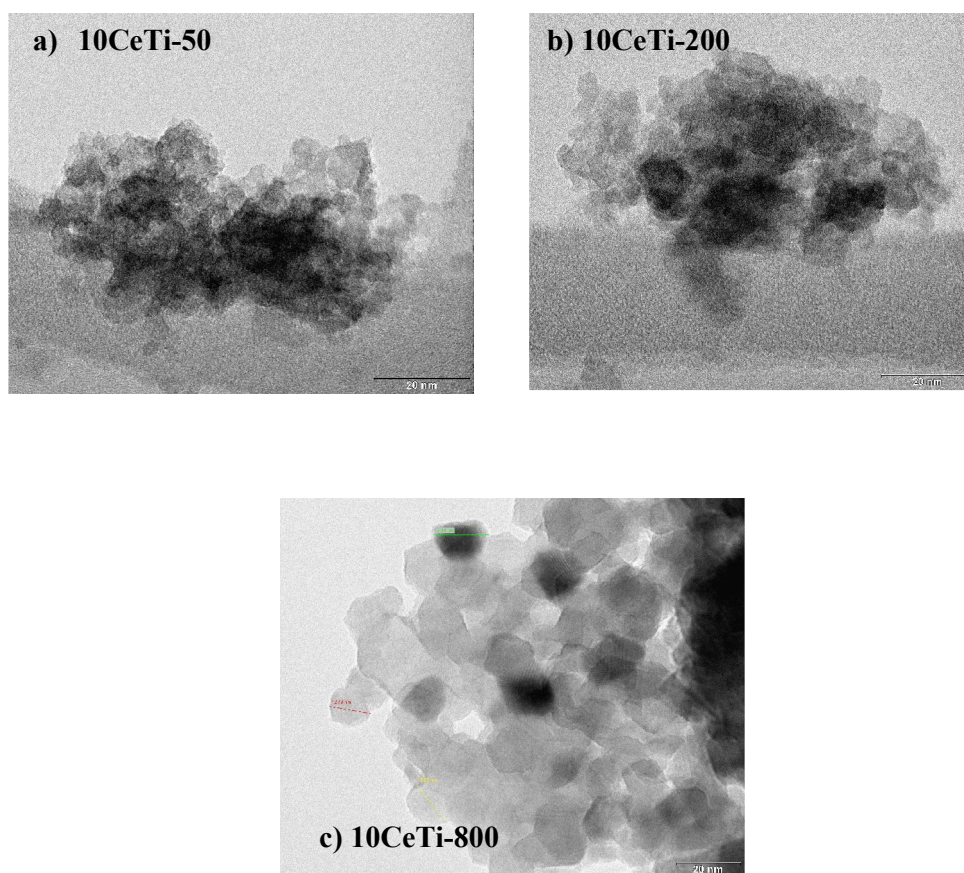
Los valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poros, y diámetro medio de poro fueron obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ <sup>89</sup>. Se observó que la variación de la temperatura en el tratamiento final de las muestras preparadas por el método sol-gel, conlleva a la modificación de las propiedades texturales del material. Un aumento de la temperatura de calcinación a 800°C, llevó a una considerable disminución de  $S_{BET}$  (reducción de un 97%) y volumen de poro (reducción de un 87%), y a un aumento de la diámetro medio de poro, **Tabla 3.I.**

**Tabla 3.I.** Propiedades texturales de los xerogeles 10CeTi-pH2. Efecto de la temperatura de tratamiento.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Vp ( $cm^3/g$ )	$\langle Dp \rangle$ (nm)
10CeTi- 50	376	0.23	2.5
10CeTi- 200	340	0.26	3.1
10CeTi- 800	12	0.03	11.7

<sup>89</sup> K. Inaumaru, T. Ito, M. Mison., *Microporous and Mesoporous Materials* 21 (1998) 629-635.

En la **Figura 3.6** se presentan una serie de micrografías electrónicas de transmisión de las muestras de xerogeles mixtos. En todas se observan aglomerados de partículas. Se estima un tamaño de partícula en el rango 9-11 nm para la muestra 10CeTi-200, y un aumento del mismo, 13-17 nm, luego de la calcinación a 800°C. En este último caso, se hacen perceptibles huellas de planos cristalográficos atribuibles a (101) para la fase anatasa de TiO<sub>2</sub> y (220) para cerianita, CeO<sub>2</sub><sup>90</sup>. Este análisis concuerda pues con lo revelado por difracción de rayos X y con las propiedades texturales presentadas previamente.



**Figura 3.6.** TEM de xerogeles 10CeTi-pH2 a) secado a 50°C y calcinado a b) 200°C y c) 800°C. Efecto de la temperatura de tratamiento.

La baja actividad del catalizador tratado a 800°C respecto a los tratados a 50°C y 200°C, puede atribuirse a que la calcinación a 800°C, conlleva, junto con la formación de fases cristalinas, a una apreciable disminución del área superficial (método BET), tal como

<sup>90</sup> B. M. Reddy, A. Khan, P. Lakshmanan, M. Aouine, S. Loidant, J.C. Volta. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 3355-3363.

demonstraron las caracterizaciones realizadas. En base a estos primeros resultados, se propone que la temperatura adecuada del tratamiento térmico del catalizador debe ser menor a 800°C, a fin de continuar los estudios de actividad catalítica.

### 3.3.2. Efecto del pH de preparación

Se estudió el efecto del pH de preparación de los catalizadores, teniendo en cuenta que el pH es una de las principales variables que influye en las características finales de un sólido preparado por la técnica sol-gel<sup>91</sup>.

Se realizó la reacción test, usando acetona como solvente y los xerogeles calcinados a 200°C, 10CeTi-pH2y 10CeTi-pH4, como catalizadores. Las reacciones se siguieron por CCD durante 2 horas.

Para el caso en que se utilizó el catalizador sintetizado a pH=4, se obtuvieron cristales amarillos, que corresponderían a la 2,6-DMBQ. Para el catalizador sintetizado a pH=2, el aspecto del crudo de reacción fue el de un jarabe anaranjado. Esto último indicaría la impureza del producto deseado, indicando que el catalizador 10CeTi-pH2 es menos selectivo hacia el producto deseado que el 10CeTi-pH4.

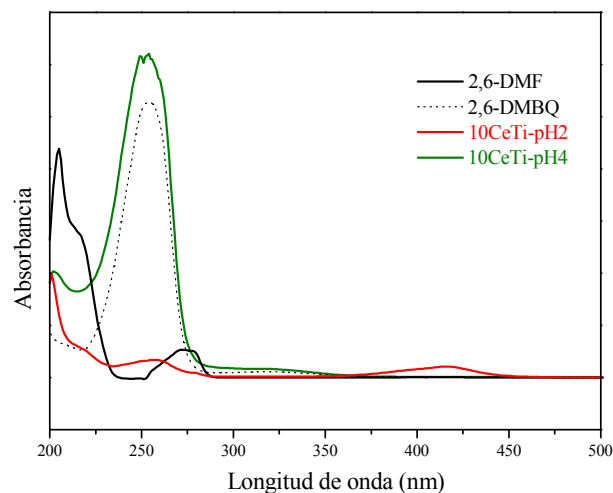
Los espectros UV-vis de los crudos se muestran en la **Figura 3.7**. Para el xerogel sintetizado a pH=4, puede apreciarse la presencia de la banda a 253 nm correspondiente al producto deseado (2,6-DMBQ). En el caso de 10CeTi-pH2, se puede observar que dicha banda presenta una importante disminución del valor de absorbancia, respecto a la observada para 10CeTi-pH4. Además, puede notarse la presencia de la banda a 416 nm, que se podría atribuir a algún intermediario o subproducto.

Estos resultados, muestran que un aumento en el valor de pH de preparación de los geles conlleva a un aumento en la formación de 2,6-DMBQ, transcurrido el mismo tiempo de ensayo.

---

<sup>91</sup> M.A. Couqui, J.M. Rodriguez-Izquierdo. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147-148 (1992) 724-738.





**Figura 3.7.** Espectros UV-vis de soluciones de los crudos y soluciones de patrones comerciales de 2,6-DMF y 2,6-DMBQ.

Se estudió el comportamiento de catalizadores sintetizados a pH 2, 3 y 4, y luego se evaluó su actividad catalítica en la reacción de oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ, con peróxido de hidrógeno como oxidante. Se reemplazó la acetona, por etanol-agua 96:4 % (v/v) como solvente, siendo éste un solvente más benigno para el medio ambiente.

Los resultados de los ensayos se resumen en la **Tabla 3.II.** .

**Tabla 3.II.** Actividad catalítica de los xerogeles 10CeTi-200. Efecto del pH de preparación.

Entrada	Catalizador	Tiempo de Reacción (horas)	Conversión de 2,6-DMF (%) CCD	Rendimiento de 2,6-DMBQ (%)
1	10CeTi-pH4	6	100	96
2	reuso 10CeTi-pH4	6	100	95
3	10CeTi-pH3	7	100	87
4	reuso 10CeTi-pH3	7	100	85
5	10CeTi-pH2	7	100	79

Al utilizar 10CeTi-pH4 como catalizador, luego de 6 horas de reacción se alcanzó conversión total del reactivo, 100% conversión de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ de acuerdo al monitoreo por CCD. A partir del crudo de reacción, cristales tipo agujas de color amarillo, se estimó un 96 % de rendimiento en la quinona respectiva (**Tabla 3.II., entrada 1**).

Al usar el catalizador preparado a un pH menor, 10CeTi-pH3, se observó una disminución del rendimiento a 87 % y un aumento del tiempo de reacción a 7 horas (**Tabla 3.II., entrada 3**). Para el catalizador 10CeTi-pH2, al cabo de 7 horas se observó la conversión total, el rendimiento fue de 79%. (**Tabla 3.II., entrada 5**). En el primer caso se formaron cristales amarillos, que corresponderían a la 2,6-DMBQ, y en el segundo, el aspecto del crudo de reacción fue el de un jarabe anaranjado. Esto último indicaría la impureza del producto deseado, indicando que este catalizador es menos selectivo hacia el producto deseado que los anteriores.

Para corroborar la formación de la 2,6-DMBQ, se realizó el análisis por CG-EM. En todos los casos se identificó la presencia de 2,6-DMBQ como producto principal.

EM (EI), 70 eV, m/z (intensidad relativa): 138 (100), 39 (97), 68 (58), 79 (54), 123 (47), 108(38), 136 (34).

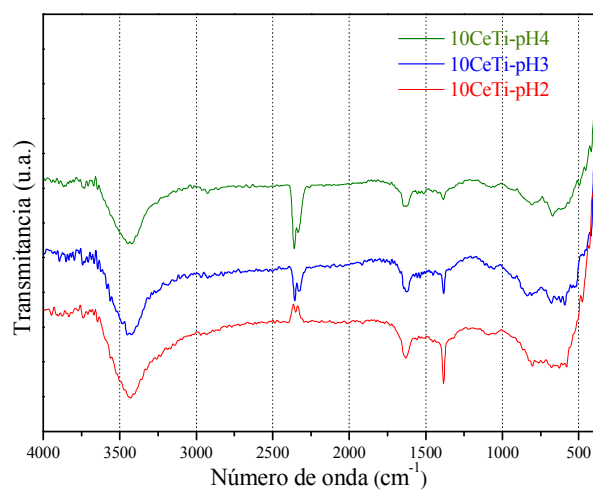
Se seleccionaron los dos catalizadores con mejor comportamiento (10CeTi-pH3 y 10CeTi-pH4), y una vez finalizada la reacción, se centrifugó la mezcla con el fin de decantar el catalizador, luego se extrajo la fase líquida, y al sólido se le realizaron dos lavados con etanol. A continuación se secó.

Una vez secos, se repitieron los ensayos con los catalizadores recuperados luego de su primer uso. Debido a que en los lavados del catalizador, hubo una pérdida de masa, se utilizaron cantidades de sustrato y oxidante, proporcionales a la de catalizador recuperado. En estos ensayos, se observó sólo una leve disminución del rendimiento, menor del 2% (**Tabla 3.II., Entradas 2 y 4**).

A partir de estos ensayos se sugiere que un aumento en el pH de síntesis de los xerogeles, produce cambios en las propiedades del catalizador, y esto conlleva a un aumento considerable de la actividad y la selectividad hacia la 2,6-DMBQ.

Se utilizaron distintas técnicas para conocer las características de los xerogeles preparados a distintos pH.

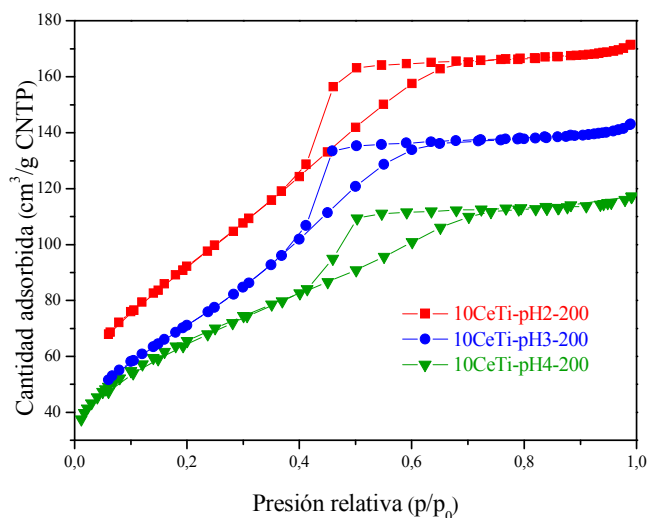
En la **Figura 3.8.**, se presentan los espectros FTIR de los xerogeles sintetizados a distintos pH. Se aprecia una evidente similitud entre ellos.



**Figura 3.8.** Espectros FT-IR de xerogeles mixtos que contienen 10CeTi sintetizados a pH= 2, 3 y 4. Efecto del pH de síntesis.

Los materiales preparados a distintos valores de pH, presentan isoterma de adsorción-desorción de tipo IV (**Figura 3.9.**) asignadas a sólidos mesoporosos<sup>88</sup>. Características importantes de este tipo de isoterma son el aumento de volumen adsorbido a valores intermedios/altos de  $p/p_0$  causado por adsorción en mesoporos, y la presencia de un ciclo de histéresis amplio (tipo H2,) con un *plateau* largo y casi plano y una rama correspondiente a la etapa de desorción. El ciclo de histéresis tipo H2 se relaciona con materiales con poros de tamaño y forma no uniformes<sup>92</sup>.

<sup>92</sup>F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. *Assessment of Mesoporosity. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Londres (1998).



**Figura 3.9.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los xerogeles mixtos que contienen 10% (p/p) CeO<sub>2</sub>, calcinados a 200°C. Efecto del pH de preparación.

Con respecto a las propiedades texturales, puede observarse que a medida que aumenta el pH de síntesis, el volumen de poro no presenta gran diferencia entre las muestras analizadas, mientras que  $S_{BET}$  presenta una marcada disminución (**Tabla 3.III**).

Experimentalmente, se observó en la preparación que el material a pH=2, demoró más en llegar al punto gel, que el material preparado a pH 3 ó 4. La velocidad de gelificación disminuyó con la disminución del pH. Esto podría relacionarse con una competencia entre la velocidad de hidrólisis y la velocidad de condensación, donde la primera es mayor que la segunda.

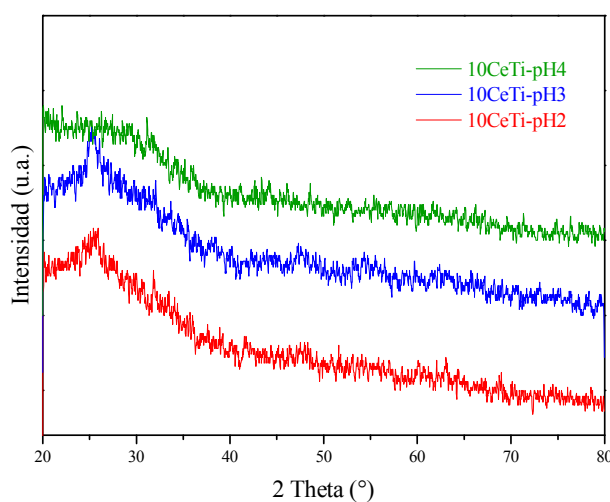
La condensación del material, cuando la síntesis ha sido catalizada por ácido, da lugar a polímeros menos ramificados. La elevada concentración de ácido retarda severamente la cinética de condensación, resultando partículas pequeñas, con elevada área superficial<sup>93</sup>.

<sup>93</sup>C.J. Brinker, G.W. Scherer. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, (1990).

**Tabla 3.III.** Propiedades texturales de los xerogeles 10CeTi-200. Efecto del pH de preparación.

Entrada	Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$\langle D_p \rangle$ (nm)
1	10CeTi-pH2	340	0.26	3.1
2	10CeTi-pH3	264	0.22	3.3
3	10CeTi-pH4	235	0.18	3.1

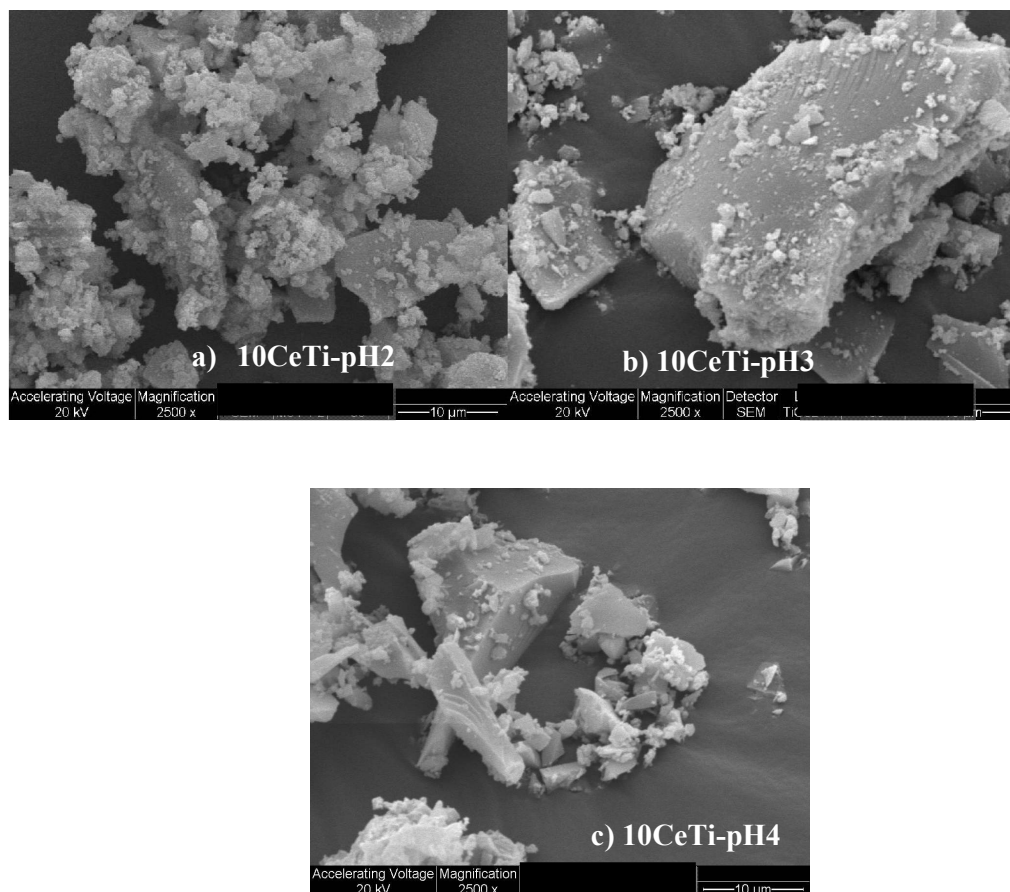
A partir de la **Figura 3.10**.se puede describir a los catalizadores sintetizados como materiales amorfos. En ella se presentan los difractogramas de Rayos X de los catalizadores sintetizados a pH=2, 3 y 4, en los primeros dos casos se puede apreciar la formación apenas perceptible del pico correspondiente a la fase tetragonal, anatasa, con un valor de ángulo de difracción de  $2\theta = 25.3^\circ$ .



**Figura 3.10.** Difractogramas de Rayos X de los xerogeles mixtos que contienen 10% (p/p)  $CeO_2$ , calcinados a  $200^\circ C$ . Efecto del pH de preparación.

Los catalizadores fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de observar la morfología de cada material y analizar el efecto del pH de síntesis sobre la misma. En todos los casos se puede apreciar una

morfología heterogénea. Para los catalizadores sintetizados a menor pH, puede verse un aglomerado de partículas con cierta tendencia a la forma esférica, que disminuye con el aumento de pH de síntesis del material (**Figura 3.11.**).



**Figura 3.11.** Micrografías SEM de xerogeles 10CeTi-200 a) pH=2 b) pH=3 y c) pH=4 Efecto del pH de preparación. Magnificación 2500 X

### 3.3.3. Efecto del contenido de Cerio

Con el propósito de evaluar el efecto de la presencia de cerio en la performance del xerogel como catalizador se llevó a cabo la reacción test con el catalizador sin Ce, preparado a pH=3 y calcinado a 200°C, Ti-pH3-200. Se monitoreó la reacción por CCD hasta que se evidenció la finalización la misma. Para el catalizador 10CeTi-pH3-200, la

conversión total se observó a las 6 horas de reacción, mientras que para el Ti, se observó a las 4 horas de reacción.

Se observó una disminución a un 49 % del rendimiento de la 2,6-DMBQ (**Tabla 3.IV., entrada 2**), comparando con el catalizador 10CeTi-pH3-200 en iguales condiciones, cuyo rendimiento fue de 87% (**Tabla 3.IV., entrada 1**). El catalizador con cerio fue más selectivo. Esto brinda evidencia del efecto positivo del agregado de cerio en el catalizador para la síntesis de la quinona de interés.

**Tabla 3.IV.** Ensayos de actividad catalítica en la reacción de oxidación del 2,6-DMF.Efecto de la presencia de cerio

Entrada	Catalizador	Tiempo reacción (h)	Conversión 2,6-DMF (%)	Rendimiento 2,6-DMBQ (%)
1	10CeTi	6	100	87
2	Ti	4	100	49

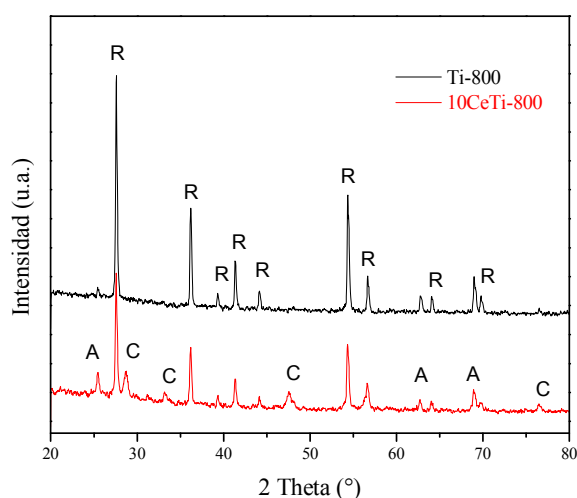
Para continuar con este estudio, se prepararon xerogeles con distinto contenido de cerio 5, 10 y 15% (p/p) en CeO<sub>2</sub> a pH=4, pH al cual fueron sintetizados los catalizadores con mejor performance. Se evaluó su actividad, y rendimiento en la reacción test (**Tabla 3.V.**).

Con el agregado de sólo un 5% (p/p) en CeO<sub>2</sub> se obtuvieron catalizadores más activos, comparándolos con los catalizadores que contienen 10 y 15% (p/p) en CeO<sub>2</sub> (**Tabla 3.V., entradas 2 y 3**). La disminución del rendimiento con el agregado de cerio estaría relacionada a un leve aumento de la cristalinidad y menor dispersión del óxido de Ce.

**Tabla 3.V.** Ensayos de actividad catalítica usando xCeTi-pH4-200. Efecto del contenido de Cerio.

Entrada	Catalizador	Tiempo reacción (h)	Conversión 2,6-DMF (%)	Rendimiento 2,6-DMBQ (%)
1	5CeTi	4	100	99
2	10CeTi	6	100	96
3	15CeTi	6	100	59

A los materiales sintetizados, se les realizaron estudios de DRX. En primer lugar se comparó la  $\text{TiO}_2$  calcinada a  $800^\circ\text{C}$  y el catalizador que contiene 10% (p/p) de  $\text{CeO}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ , sintetizados a  $\text{pH}=3$ . La calcinación de la muestras a  $800^\circ\text{C}$  llevó a un diagrama de difracción de rayos X propio de un sólido cristalino dando una serie de picos bien definidos. Se puede observar la presencia de rutilo esencialmente para Ti-800. Para el sólido que contiene cerio, 10CeTi-800, se identifica claramente la presencia de rutilo como la fase dominante, junto con anatasa y  $\text{CeO}_2$  en fase cúbica (**Figura 3.12.**).



**Figura 3.12.** Difractogramas de los xerogeles mixtos sintetizados a  $\text{pH}=3$  y calcinados a  $800^\circ\text{C}$ . Efecto del agregado de Cerio: (R) Fase rutilo  $\text{TiO}_2$ , (A) Fase anatasa  $\text{TiO}_2$ , (C) Fase cúbica  $\text{CeO}_2$ .

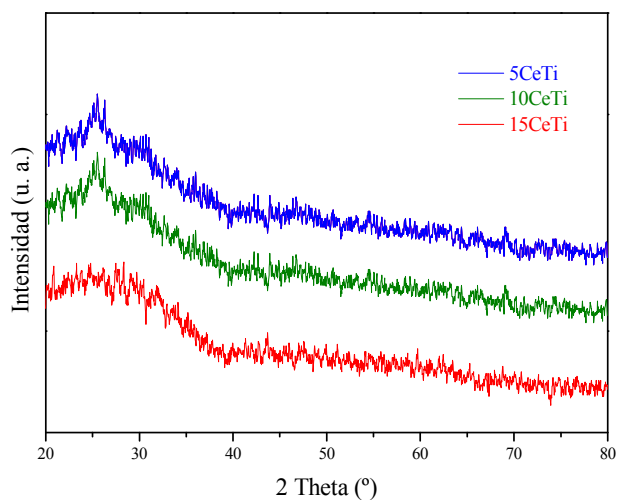
Cabe destacar que la presencia de Ce estabiliza la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$ , acorde a lo reportado en bibliografía<sup>94</sup>. La  $\text{TiO}_2$  amorfa cristaliza en anatasa a  $400^\circ\text{C}$ , y es convertida a rutilo entre  $600^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ <sup>95</sup>. Como se puede observar en el difractograma correspondiente al catalizador 10CeTi calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , la fase anatasa aun está presente.

En la **Figura 3.13** se representan los difractogramas de los xerogeles con distinto contenido en cerio, calcinados a  $200^\circ\text{C}$ . Los mismos son característicos de materiales amorfos, no se aprecia diferencia con el aumento del contenido de cerio.

<sup>94</sup> M. S. P. Francisco, V. R. Mastelaro. *Chemical Materials* 14 (2002) 2514-2518.

<sup>95</sup> E.F. Heald, C.W. Weiss. *American Mineralogist* 57 (1972)10-23.

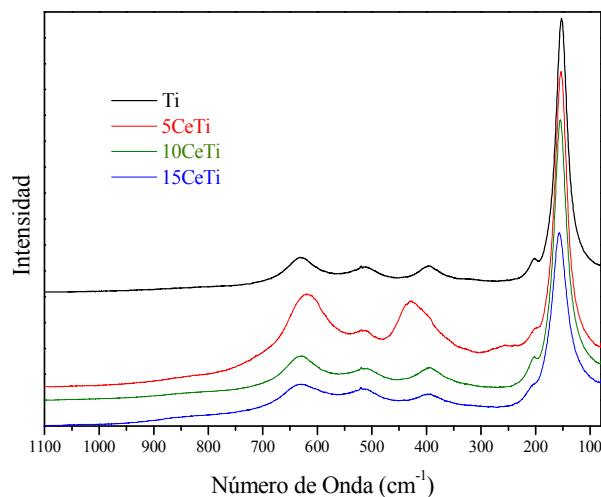




**Figura 3.13.** Difractogramas de los sólidos  $x\text{CeTi-pH4-200}$ . Efecto del contenido de Cerio.

En la **Figura 3.14.**, se presentan los espectros Raman para las muestras Ti y CeTi con distinto contenido de Cerio.

Los espectros de todos los xerogeles, muestran los picos asignados para la fase anatasa de la Titania, ubicados a aproximadamente  $144, 197, 396, 517$  and  $639 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos vibracionales  $E_g, E_g, B1g, A1g,$  and  $B2g$ <sup>96</sup>.



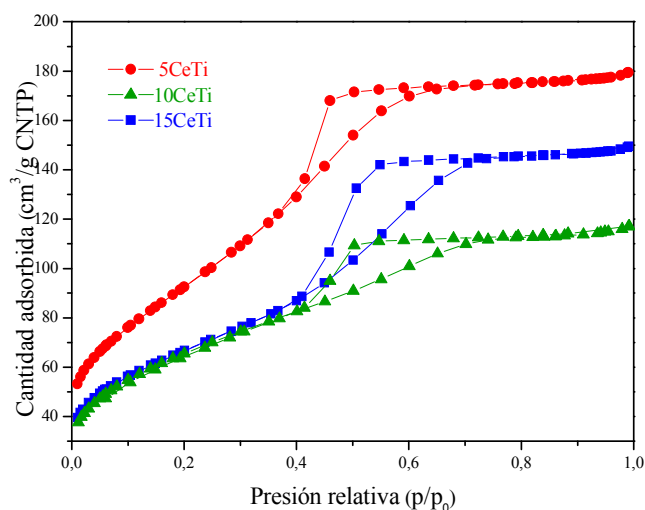
**Figura 3.14.** Espectros Raman de los xerogeles de titania con distinto contenido de cerio.

<sup>96</sup> L. Matejová, K. Kočí, M. Reli, L. Čapek, A. Hospodková, P. Peikertová, Z. Matěj, L. Obalová, A. Wach, P. Kuštrowski, A. Kotarba. *Applied Catalysis B: Environmental* 152 (2014) 172-183.

Para los xerogeles que contienen cerio, puede observarse el desplazamiento hacia valores de mayor número de onda de los picos 392 y 511  $\text{cm}^{-1}$ . Los enlaces Ti-O-Ti de la fase anatasa son perturbados por la presencia del cerio, lo que sugiere algunas sustituciones del  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$  y la formación de enlaces Ti-O-Ce en la estructura de óxido de titanio, según los resultados de los cálculos teóricos publicados por López *et al.*<sup>97</sup>.

Por otra parte, ha sido publicado por Matejova *et al.*<sup>98</sup> que es posible asignar seis modos activos Raman de  $\text{CeO}_2$  con simetría F2g, pero generalmente sólo se detecta una vibración en torno a 463  $\text{cm}^{-1}$ , debida a la elongación simétrica de los iones de oxígeno alrededor de Ce. En nuestro caso, no hay evidencia de la presencia de  $\text{CeO}_2$  debido a la ausencia de esta banda en los espectros Raman de los xerogeles con distinto contenido en cerio, concordando ésto con la caracterización realizada por DRX.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los xerogeles con distinto contenido de cerio se muestran en la **Figura 3.15**. Todas ellas se pueden clasificar como tipo IV, características de materiales mesoporosos. Además, presentan ciclo de histéresis H2, que se atribuye a efectos de conectividad porosa, resultando de la presencia de poros con bocas estrechas o materiales con poros dispuestos como canales.



**Figura 3.15.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de los xerogeles mixtos sintetizados a  $\text{pH}=4$  y calcinados a  $200^\circ\text{C}$ . Efecto del contenido de cerio.

<sup>97</sup> T. López, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1873-1885.

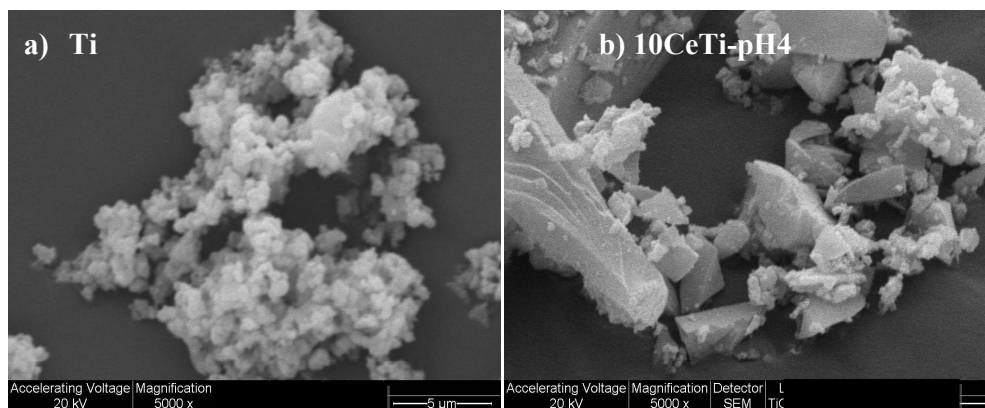
<sup>98</sup> L. Matejova, V. Vales, R. Fajgar, Z. Matej, V. Holy, O. Solcova. *Journal of Solid State Chemistry* 198 (2013) 485-495.

El aumento de la concentración nominal de  $\text{CeO}_2$ , lleva a la disminución de los valores de  $S_{\text{BET}}$ , mientras que los valores de diámetro ( $\langle D_p \rangle$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ) del xerogel aumentan con el contenido de cerio (**Tabla 3.VI**).

**Tabla 3.VI.** Propiedades texturales de los xerogeles mixtos sintetizados a  $\text{pH}=4$  y calcinados a  $200^\circ\text{C}$ . Efecto del contenido de cerio.

Entrada	Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\langle D_p \rangle$ (nm)
1	15CeTi	238	0.23	3.9
2	10CeTi	235	0.18	3.1
3	5CeTi	281	0.15	2.1

En la **Figura 3.16** se compara la morfología de las partículas de los catalizadores Ti y 10CeTi preparados a un mismo valor de  $\text{pH}$  e igual tratamiento térmico. En el primer caso se observan aglomerados de partículas con cierta tendencia a la forma esférica. La presencia de cerio conduce a una morfología heterogénea de las partículas, se forman partículas irregulares de mayor tamaño. Esto se corresponde con los valores de área superficial BET mencionados para dichos sólidos, 485 y  $235 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente.



**Figura 3.16.** Micrografías SEM magnificación X2500 de los xerogeles a) Ti y b) 10CeTi, sintetizados a  $\text{pH}4$  y calcinados a  $200^\circ\text{C}$ . Efecto de la presencia de cerio.

### 3.4. Estudio de la estabilidad de los catalizadores

Para que un catalizador heterogéneo tenga verdadera utilidad debe ser estable frente a la lixiviación del compuesto activo en la fase líquida bajo las condiciones operativas<sup>99</sup>.

Se realizó un ensayo de lavado del catalizador en el medio de reacción a 20°C sin el agregado del sustrato, a fin de estudiar el lixiviado de aquél.

En los espectros UV-vis de las soluciones resultantes no se observó la banda correspondiente al catalizador. Se descarta, por lo tanto, que la misma corresponda a un posible lixiviado del catalizador, indicando la estabilidad del mismo en las condiciones de reacción en estudio.

Por otro lado, para el conjunto de condiciones con las cuales se obtuvieron uno de los mejores rendimientos a la 2,6-DMBQ, se comprobó la heterogeneidad del catalizador; separando al mismo del medio, y verificando que la reacción no continúe su avance. Esto evidenciaría que la fase activa del catalizador no sufre solubilización.

De esta manera, se llevó a cabo la reacción test, utilizando 10CeTi-pH4-200. Transcurridas las 2 horas de reacción se separó el xerogel sólido. Se continuó monitoreando la solución en constante agitación, por CCD, hasta las 6 horas. No se observó formación de la 2,6-DMBQ; aunque sí, mayoritariamente, el reactivo de partida y trazas de la 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-difenoquina (intermediario de reacción, sección 3.6.).

### 3.5. Eficiencia del sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Xerogel

A fin de comprobar la eficiencia del sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/xerogel se realizaron los siguientes controles.

Por un lado, se llevó a cabo la reacción test, con oxidante y sin catalizador. No se observó conversión del 2,6-dimetilfenol.

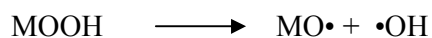
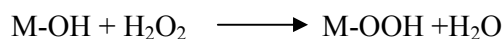
Por otra parte, se realizó la reacción test, con catalizador y sin oxidante. La conversión se estima avalor de trazas, luego de 7 horas de reacción, monitoreando por CCD el transcurso de la oxidación.

---

<sup>99</sup>I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 175-187.

Esto demuestra que es necesaria la presencia de ambos para que la reacción se lleve a cabo.

Se postula una probable activación del peróxido de hidrógeno mediante el xerogel y se expresa la misma según las siguientes ecuaciones:



iniciando un posible proceso radicalario de oxidación del 2,6-DMF<sup>100</sup>.

### 3.6. Efecto del cambio de solvente

Se inició el estudio del empleo de mayor proporción de agua en la composición del solvente de reacción con el fin de utilizar un solvente más benigno aún para el medio ambiente.

Para ello, se realizaron las pruebas de solubilidad del 2,6-DMF en mezclas de etanol-agua, alcanzando el límite para 65% (v/v) de agua.

Se evaluó la actividad del catalizador 10CeTi-pH4-200 en la reacción de oxidación del 2,6-DMF con dicha mezcla. Se alcanzó la conversión total del reactivo de partida luego de 4 horas de reacción a 20 °C, con un 70% de rendimiento en la 2,6-DMBQ.

Además, se hizo evidente la formación de un subproducto de reacción, insoluble y de color rojizo en el medio de reacción. El mismo fue aislado y caracterizado.

Los resultados de los diversos análisis a los cuales fue sometido se presentan a continuación:

sólido rojo oscuro: pf: 205-208 °C (pf. lit. 3, 3', 5,5'-tetrametil-4,4'-difenoquinona 207-210 °C);

<sup>1</sup>H-RMN X/ppm (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): 2.16 (s, 12H), 7.72 (s, 4H);

<sup>13</sup>C-RMN X/ppm (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) 17.17, 129.66, 138.98;

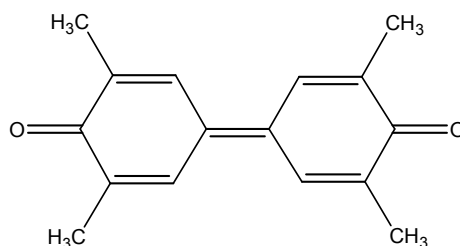
EM (EI), 70 eV, m/z (intensidad relativa): 242 [M+2] (100), 240 [M] (20), 212 (8), 165 (7), 121 (13), 43 (27);

<sup>100</sup>A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf. *Journal of Catalysis* 217(2003) 343-353.

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>) Y<sub>max</sub>/nm: 422;

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1590 (vs);

Permitiendo en base a ésto la identificación de su estructura química como la del dímero:



3, 3', 5, 5'-tetrametil-4, 4'-difenoquinona

Es de destacar que este subproducto se observó en muy pequeña proporción cuando se usó como solvente etanol 96% (v/v). Esto se evidenció tanto en el seguimiento por CCD de la reacción como en el espectro UV-vis del crudo de reacción.

Por otra parte, se demostró que la 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-difenoquinona se transforma en la 2,6-DMBQ, a través de un ensayo en el cual se utilizó a aquélla como reactivo de partida, y se siguió su oxidación en etanol 96% (v/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y 10CeTi-pH4-200 como catalizador.

Es posible concluir que utilizando un mayor porcentaje de agua en la mezcla del solvente de reacción, la selectividad a la 2,6-DMBQ es menor que utilizando un mayor porcentaje de etanol en la misma, aunque por otro lado la actividad se incrementa. Esto puede atribuirse a la mayor insolubilidad de la 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-difenoquinona en el solvente más polar.

Ha sido documentado<sup>101,102,103</sup> que el primer paso en la oxidación de alquifenoles por oxidantes de un electrón es la formación de un radical fenóxido ArO• con una alta reactividad:

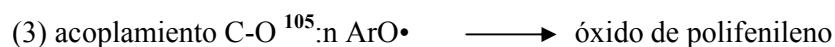
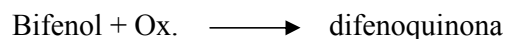
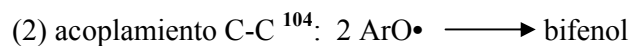


<sup>101</sup>I.G. Kolesnik, E.G. Zhizhina, K.I. Matveev. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153 (2000) 147-154.

<sup>102</sup>M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramania. *Green Chemistry* 6 (2004) 387-393.

<sup>103</sup>N. N. Trukhan, V. N. Romannikov, E. A. Paukshtis, A. N. Shmakov, O. A. Kholdeeva. *Journal of Catalysis* 202 (2001) 110-117.

los siguientes pasos de las transformaciones del ArO• pueden conducir a diferentes productos de oxidación:



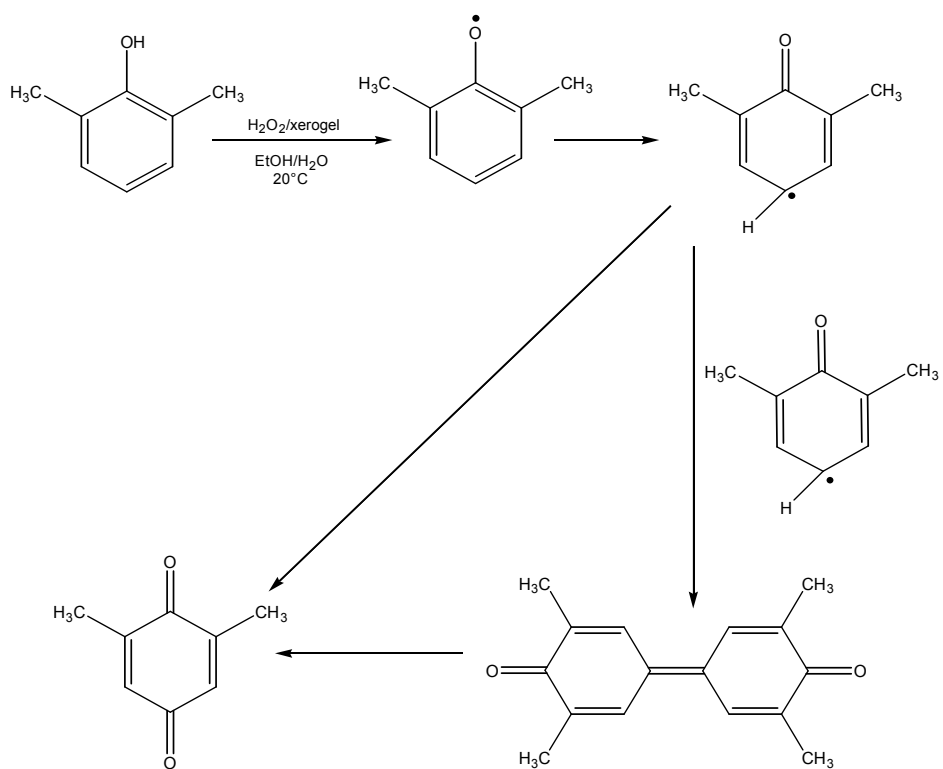
Otra evidencia sobre un probable mecanismo para la reacción se encontró al llevar la reacción en *t*-butanol (inhibidor de radicales libres). Se comprobó un detenimiento de la reacción llegándose a tan sólo 10% de conversión del 2,6-DMF luego de 6 horas, usando 10CeTi-pH4-200 como catalizador.

Consecuentemente se podría asumir un mecanismo radicalario para la oxidación del 2,6-DMF mediante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/xerogel cerio-titanio. Así se formaría el radical fenóxido en una primera etapa y luego se transformaría con alta selectividad a la quinona (1) utilizando etanol-agua 96:4 % (v/v) como solvente. Aunque un aumento del contenido de agua en el medio cambiaría la selectividad por competencia entre las transformaciones (1) y (2), apareciendo la 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-difenoquinona como subproducto en mayor proporción.

En vistas de los resultados experimentales detallados, se indica en el **Esquema 3.2.** una representación esquemática de los primeros indicios, del probable mecanismo de la reacción 2,6-DMF a 2,6-DMBQ empleando catalizadores cerio-titanio.

<sup>104</sup>R. Gupta, R. Mukherjee. *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 7763-7767.

<sup>105</sup>G. D. Cooper, J. G. Bennett. *The Journal of Organic Chemistry* 37 (1972) 441-447.



**Esquema 3.2.** Probable mecanismo de reacción de oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ.

Cabe destacar que se evidencia un compromiso entre el uso de agua como medio de reacción y el lograr un máximo rendimiento en la 2,6-DMBQ bajo las condiciones estudiadas.



### 3.7. Conclusiones

Se lograron obtener materiales mesoporosos a base de cerio y titanio con buena actividad catalítica. En lo que respecta a las variables de síntesis del catalizador, se evaluó el efecto de la temperatura de tratamiento, del pH y la variación en la concentración de cerio. Se lograron determinar condiciones operativas adecuadas para el sistema en estudio.

Los materiales tanto secos a 50°C como calcinados a 200°C son amorfos, mientras que en el sólido calcinado a 800°C fue posible la identificación de fases cristalinas que conllevan a una disminución de la  $S_{BET}$  en un 97 %.

Los catalizadores 5CeTi-pH4, 10CeTi-pH4 y 10CeTi-pH3 preparados por el método sol-gel, calcinados a 200°C se desempeñaron como catalizadores heterogéneos, altamente activos y selectivos para la oxidación del 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) a la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ); con peróxido de hidrógeno acuoso como oxidante limpio, a 20°C y en etanol-agua 96:4 % (v/v) como solvente inocuo. Se alcanzaron conversiones del 100% y rendimientos a 2,6-DMBQ entre 87 y 99 %.

Un aumento en el pH de síntesis de los xerogeles produce cambios en las propiedades del catalizador que implican un aumento considerable de la actividad y la selectividad hacia la 2,6-DMBQ. Los catalizadores sintetizados a menor pH mostraron por SEM un aglomerado de partículas con cierta tendencia a la forma esférica, que disminuye con el aumento de pH de síntesis del material.

Por otra parte se observó una disminución del rendimiento con el agregado de cerio que estaría relacionada a una menor dispersión del mismo en la  $TiO_2$ .

Se ensayó también, el reuso de los mismos, dando muy buenos resultados rendimientos entre 85 y 95% .

Por otra parte, con el fin de utilizar un solvente de reacción más benigno aún para el medio, se llevó a cabo la oxidación del 2,6-dimetilfenol en una mezcla etanol-agua del 35:65 % (v/v). Aunque el catalizador con 5CeTi-pH4, preparado a pH=4 y calcinado a 200°C resultó más activo, su selectividad hacia el producto de interés, la 2,6-dimetil-1,4-benzoquinona, fue menor en estas condiciones. Se aisló en este caso, como producto minoritario, un dímero: la 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-difenoquinona.

Finalmente, se propuso un probable mecanismo radicalario para la reacción de oxidación del 2,6-DMF bajo las condiciones de estudio, teniendo en cuenta que la misma se lentifica en presencia de un inhibidor de radicales libres.

Se postula además una probable activación del peróxido de hidrógeno por el xerogel.

Se logró avanzar en el estudio de la reacción de oxidación de fenol empleando condiciones de trabajo limpias para el medio ambiente. Cabe señalar que esta reacción es de amplio interés para la síntesis de moléculas orgánicas, como las quinonas, de amplia actividad biológica.

# **CAPÍTULO 4**

**CATALIZADORES  
VANADIO-TITANIO**

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y actividad de los catalizadores vanadio-titanio en la reacción de oxidación del 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) a la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ).

Se estudian los efectos de la concentración del metal y la temperatura de calcinación sobre la eficiencia de la oxidación, y la estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción.

Se emplean las técnicas de DRX, fisorción de N<sub>2</sub>, FT-IR, Raman, SEM-EDAX, TEM y titulación potenciométrica para caracterizar los catalizadores sintetizados.

Se realiza la comparación entre el comportamiento de los catalizadores vanadio-titanio y los catalizadores cerio-titanio (estudiados previamente en el Capítulo 3).

Por último, se estudia el empleo de los materiales vanadio-titanio como catalizadores para la oxidación de otros fenoles sustituidos a sus respectivas quinonas.

#### 4.1. Síntesis de los xerogeles

Los catalizadores se prepararon por el método sol-gel, siguiendo el esquema de síntesis mencionado en la sección 2.1.2. Se utilizó como precursor de vanadio el acetilacetonato de vanadilo (Fluka 97%). El mismo se incorporó a partir de soluciones etanólicas en base a un contenido nominal de 5, 10 y 15 % (p/p) de óxido de vanadio en la titania. Luego, con el agregado de una solución de HNO<sub>3</sub> se modificó el pH hasta alcanzar el valor de 4. Finalmente, se agregó la cantidad de agua destilada para una relación molar agua/alcóxido de 8.

Los xerogeles se secaron a 50°C y los xerogeles obtenidos se calcinaron en aire por 4 horas a 200°C y 400°C. Estos se denominarán: xVTi-T, siendo *x* el %(p/p) de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente, y *T* la temperatura de calcinación de los xerogeles. A la titania preparada en las mismas condiciones, se la denominará Ti.

A continuación se lista la serie de catalizadores preparados según la nomenclatura presentada:

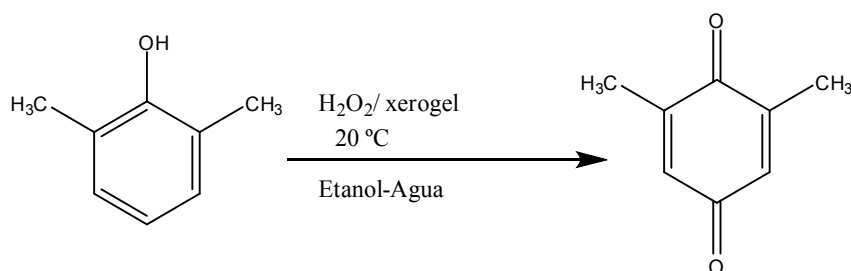
- 5VTi-200
- 10VTi-200
- 10VTi-400

- 15VTi-200
- Ti-200
- Ti-400

## 4.2. Test Catalítico

Para evaluar la actividad catalítica de los xerogeles preparados se llevó a cabo la reacción de oxidación del 2,6-DMF a 2,6-DMBQ (**Esquema 4.1**).

El transcurso de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa delgada CCD de silicagel a diferentes tiempos, utilizando los patrones comerciales de 2,6-DMF y 2,6-DMBQ (Aldrich, 99%), y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Anedra, reactivo analítico) como solvente.



**Esquema 4.1.** Reacción de oxidación del 2,6-DMF a 2,6-DMBQ

Además, las soluciones etánolicas de los crudos de reacción fueron analizadas cualitativamente por espectroscopía UV-vis.

## 4.3. Caracterización de los catalizadores y evaluación de su actividad

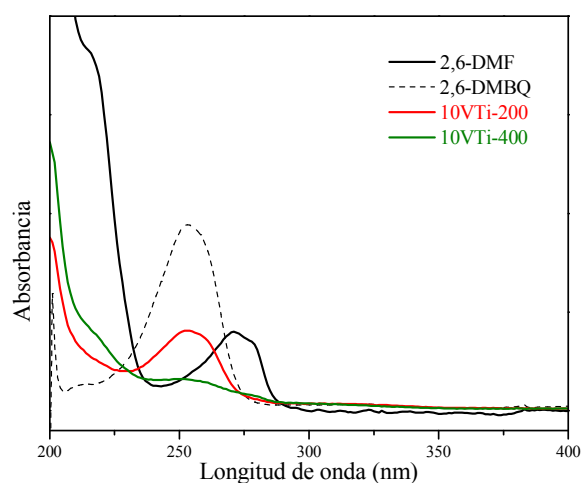
### 4.3.1. Influencia de la temperatura de calcinación

Se llevó a cabo la reacción de oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ, utilizando el catalizador calcinado a menor temperatura, 10VTi-200. Se monitoreó el transcurso de la misma por CCD, observándose la conversión total del reactivo luego de 5 horas. A partir del producto crudo obtenido (cristales amarillos) se estimó el rendimiento, 83 % de 2,6-DMBQ.

El espectro UV-vis de la solución del producto crudo resultante evidenció la presencia de 2,6-DMBQ, cuyo máximo de absorción se encuentra a 253 nm (**Figura 4.1**). Este resultado fue corroborado por espectrometría de masas (CG-EM).

EM (EI), 70 eV, m/z (intensidad relativa): 138 (100), 39 (97), 68 (58), 79 (54), 123 (47), 108(38), 136 (34), pudiendo ser identificada como 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona.

Sin embargo cuando se empleó el catalizador calcinado a mayor temperatura, 10VTi-400, el espectro UV-vis de la solución del producto crudo a las 5 h de reacción, mostró que la conversión del 2,6-DMF fue menor. Se observó una banda intensa a 205 nm y se observó además, una banda con menor intensidad a 253 nm, esto indicaría que la 2,6-DMBQ está presente en cantidad apreciablemente menor, respecto a lo observado para el espectro de la solución del producto crudo cuando se utilizó 10VTi-200 como catalizador.



**Figura 4.1.** Espectros UV-vis de soluciones de los crudos de reacción y patrones comerciales de 2,6-DMF y 2,6-DMBQ.

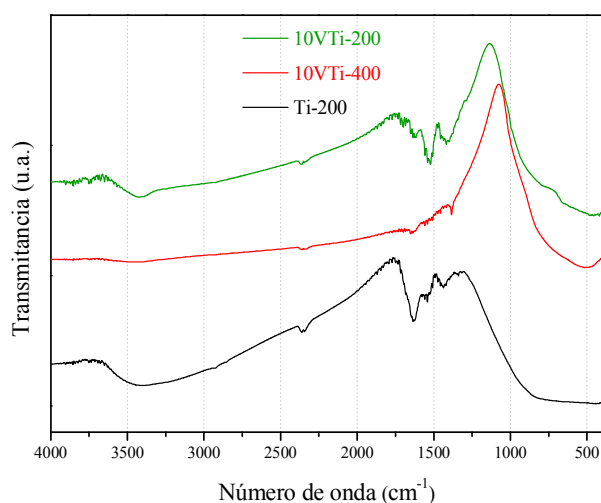
Los espectros FT-IR de los catalizadores frescos se representan en la **Figura 4.2**. El principal pico de absorción del  $\text{TiO}_2$  es asignado a la unión Ti-O que aparece a  $500\text{-}510\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la fase anatasa pura, éste se puede observar en ambos espectros. Alrededor de los  $600\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda a causa de las vibraciones Ti-O-Ti, enlace

que resulta de las reacciones de condensación<sup>106</sup>. Ésta se aprecia como una banda bien ancha e intensa para la muestra de Ti pero se modifica para los materiales xVTi, esto evidenciaría la presencia de enlaces Ti-O-V en los xerogel mixtos.

Pueden observarse también, una serie de bandas entre aproximadamente 1300 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la presencia de residuos orgánicos, evidenciándose la eliminación de los mismos con el aumento de la temperatura de calcinación.

En el espectro IR del xerogel calcinado a 200°C se observa una banda situada alrededor de 3500  $\text{cm}^{-1}$ . La misma se atribuye a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxilo, tanto de aquéllos unidos al átomo de titanio, como los correspondientes a las moléculas de agua y etanol ocluidas en los poros del xerogel.

A 1630  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda característica de la vibración de flexión de los grupos hidroxilos del agua. Dicha banda disminuye su intensidad con el aumento de temperatura del tratamiento térmico. Se supone que la muestra se ha deshidroxilado a los 400°C. Contrariamente a lo reportado por Tursiloadi *et al.*<sup>107</sup>, el material se deshidroxila paulatinamente, manteniendo OH presentes aún a dicha temperatura, ya que los grupos OH están fuertemente enlazados en la red del material sol-gel.

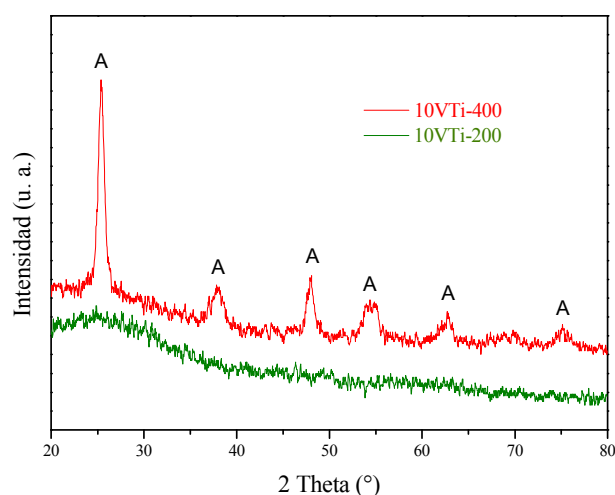


**Figura 4.2.** Espectros FT-IR de xerogel mixtos 10VTi. Efecto de la temperatura de calcinación.

<sup>106</sup> F. Galindo Hernandez, Tesis, *Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub> Sol-Gel.*, Universidad Autonoma de Iztapalapa, México, (2003).

<sup>107</sup> S. Tursiloadi, H. Imai, H. Hirashima. *Journal of Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 271-276.

En la **Figura 4.3**.se presentan los difractogramas de los materiales. Para los xerogeles que contienen vanadio se observó que aquéllos calcinados a 200°C, presentan diagramas característicos de materiales amorfos, bandas muy anchas sin líneas de difracción definidas. Las muestras calcinadas a 400°C conducen a diagramas característicos de sólidos cristalinos, mostrando la presencia de picos que se asignan a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. Se identifica claramente, un pico principal originado desde planos (101) con valor de ángulo de difracción de  $2\theta = 25.3^\circ$ , y otros picos con valores de  $2\theta = 37.902^\circ, 48.102^\circ, 54.202^\circ, 55.002^\circ, 62.702^\circ$  característicos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub><sup>108</sup>.



**Figura 4.3.** Difractogramas de los xerogeles mixtos 10VTi. Efecto de la temperatura. (A) Fase anatasa TiO<sub>2</sub>

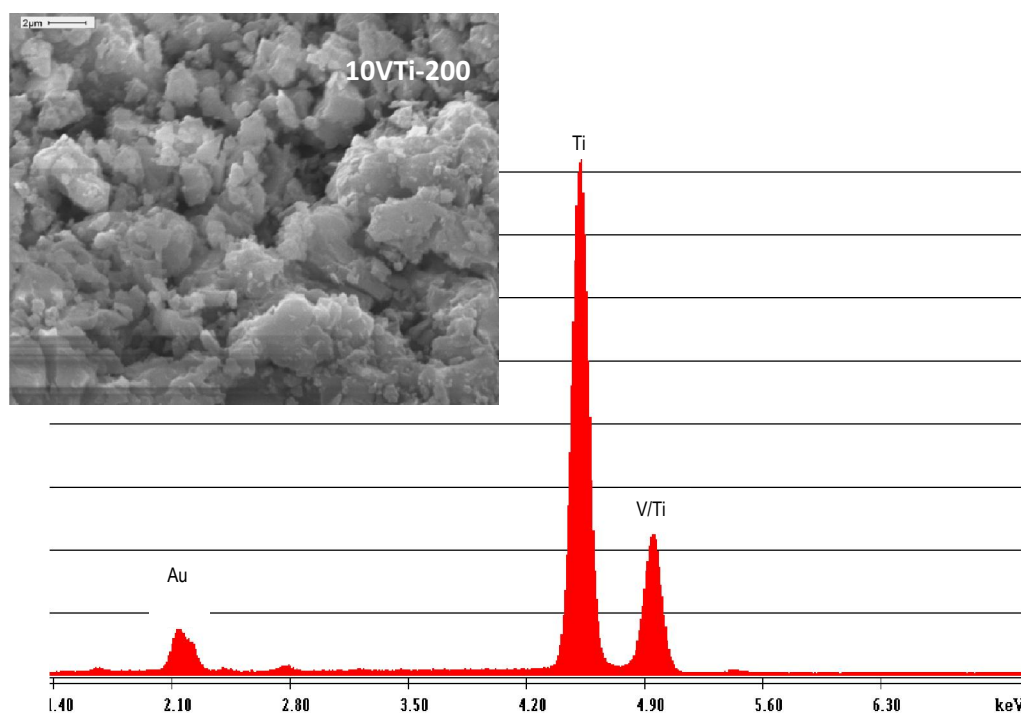
El diagrama de RX no presenta picos de difracción correspondientes a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ó alguna otra especie de vanadio a 400°C. Esto podría indicar que el vanadio se encuentra bien disperso<sup>109</sup>.

La presencia de vanadio fue detectada por EDAX, el espectro correspondiente para la muestra 10VTi-200 se presenta en la **Figura 4.4**.

<sup>108</sup> JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 83-2243

<sup>109</sup> A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C Kappenstein. *Applied Catalysis A: General* 305 (2006) 1-6.





**Figura 4.4.** Espectro EDAX para 10VTi-200.

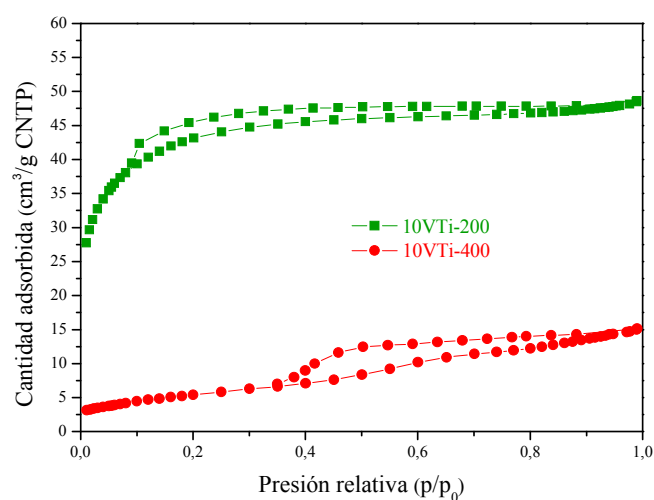
En la **Figura 4.5.**, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los xerogeles 10VTi calcinados a 200 y 400°C. Para ambos casos, las isothermas son de tipo IV, característica de materiales mesoporosos. A bajas presiones la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ). El rasgo distintivo de este tipo de isoterma es su lazo de histéresis asociado al mecanismo de llenado y vaciado de los poros y a la condensación capilar.

Se puede observar que las mismas presentan lazos de histéresis de diferente tipo, lo cual indica que la temperatura del tratamiento térmico ha determinado las características de los poros del material.

El ciclo de histéresis correspondiente a la muestra calcinada a 200°C, es de tipo H3, característico de materiales porosos que consisten de aglomerados de partículas en forma de rendija y tamaño de poros no uniforme.

Para la muestra calcinada a 400°C, puede apreciarse un ciclo de histéresis tipo H2, un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. Dicho ciclo corresponde a sólidos con poros de forma y tamaño no uniformes.

El llenado de microporos es el responsable de la fuerte adsorción a bajas presiones relativas. Comparando las isothermas (**Figura 4.5.**), puede notarse que el aumento de la temperatura de calcinación causa la pérdida de microporosidad.



**Figura 4.5.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los xerogeles 10VTi. Efecto de la temperatura de calcinación.

El área superficial y las propiedades de los poros muestran grandes cambios a temperaturas de tratamiento más altas, con la aparición de fases cristalinas.

La  $S_{BET}$  del catalizador 10VTi-400 determinada fue de 19 m<sup>2</sup>/g, frente a la del catalizador 10VTi-200 que fue de 154 m<sup>2</sup>/g. Esta gran diferencia en el  $S_{BET}$  (reducción en un 88%) se debe al proceso de sinterizado, caracterizado por una disminución del área específica con el incremento de la temperatura (**Tabla 4.I.**).

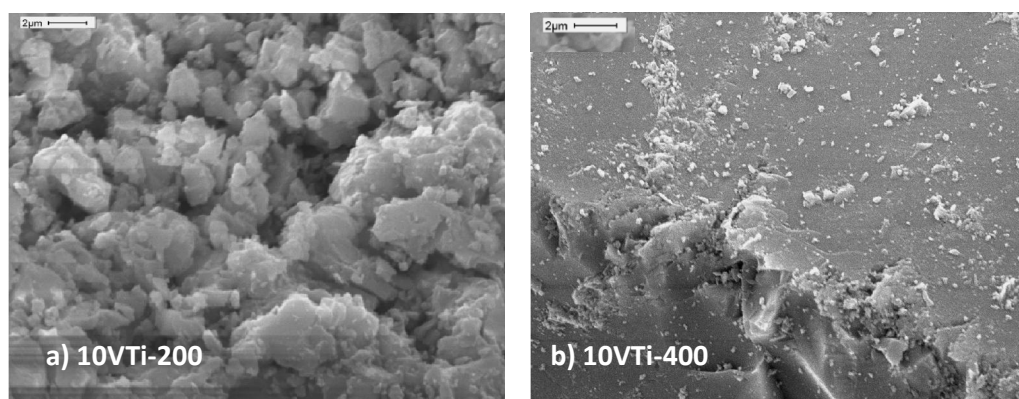
Los valores de  $V_p$  también varían considerablemente, disminuyendo en un factor de 3.5 al aumentar la temperatura de calcinación de 200°C a 400°C.

Los valores de  $\langle D_p \rangle$  muestran gran diferencia. La muestra calcinada a 400°C supera en más del doble el valor de  $\langle D_p \rangle$  de la muestra calcinada a 200°C. Esto puede deberse a la evacuación de material orgánico y agua dentro de los poros después de los 200°C.

**Tabla 4.I.** Propiedades texturales de los xerogeles mixtos 10VTi. Efecto de la temperatura de calcinación.

Entrada	Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$\langle D_p \rangle (nm)$
1	10VTi-200	154	0.07	1.9
2	10VTi-400	19	0.02	4.8

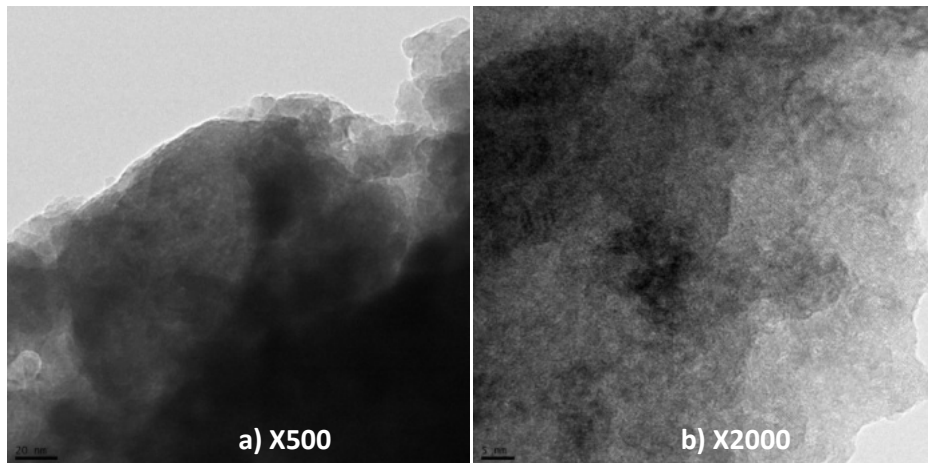
La morfología de las partículas de los xerogeles mixtos tratados a diferentes temperaturas fue estudiada por SEM ( **Figura 4.6.**). Para el catalizador calcinado a 400°C se puede apreciar un sinterizado de las partículas, con un aumento de tamaño.



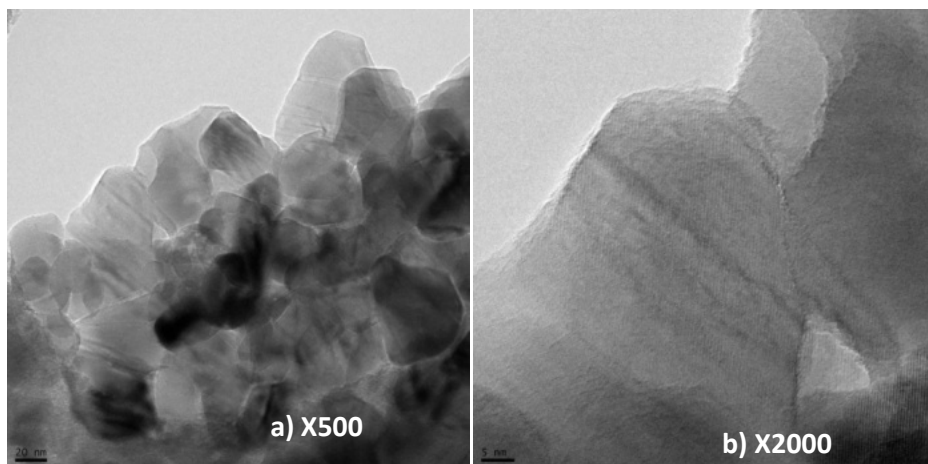
**Figura 4.6.** Micrografías SEM magnificación X3000 de xerogeles 10VTi a a) 200°C y b) 400°C. Efecto de la temperatura de calcinación.

En algunos casos, se llevó a cabo el análisis mediante TEM. Se presentan las micrografías obtenidas para el xerogel 10VTi calcinado a 200°C ( **Figura 4.7.**) y

400°C(Figura 4.8. a) y b)). Fueron usadas dos magnificaciones diferentes para obtener un mejor detalle de las muestras. En la muestra del xerogel calcinado a 200°C, puede observarse la presencia de partículas con tamaños inferiores a 5µm. La micrografía correspondiente a la muestra calcinada a 400°C, muestra el sinterizado de las partículas, como se vio reflejado con la disminución del área estimada por BET. Además, puede notarse la formación de una fase cristalina en concordancia con el análisis por RX.



**Figura 4.7.**Micrografías TEM a distintas magnificaciones: a)X500 y b)X2000 de distintas regiones del xerogel 10VTi calcinado a 200°C .



**Figura 4.8.**Micrografías TEM de distintas regiones del xerogel 10VTi calcinado a 400°C.

La baja actividad del catalizador tratado a 400°C respecto a los tratados a 200°C, podría atribuirse a que la calcinación conlleva, junto a la formación de fases cristalinas, a una apreciable disminución del área superficial, y a la deshidroxilación de la muestra, tal como demostraron las caracterizaciones realizadas. En base a estos resultados, se propone que la temperatura adecuada del tratamiento térmico del catalizador debe ser a 200°C, a fin de continuar los estudios de actividad catalítica.

### 4.3.2. Influencia de la concentración de vanadio

Se realizaron ensayos para evaluar la actividad catalítica de los xerogeles que contienen vanadio: 5VTi, 10VTi y 15VTi. Los mismos fueron probados como catalizadores para la reacción de oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ. Las reacciones se siguieron hasta el tiempo en el que se observó la desaparición del reactivo, 2,6-DMF, en la cromatoplaca (CCD).

En la **Tabla 4.II**.se presentan los resultados obtenidos. También se evaluó la actividad de la TiO<sub>2</sub> sin modificar, sintetizada en las mismas condiciones, con el fin de utilizarla como material de referencia.

Se puede apreciar en la **Tabla 4.II**., que entre 3 y 6 horas de reacción, los rendimientos de 2,6-DMBQ fueron entre 49 y 85 %.

Los xerogeles vanadio-titanio, resultaron más activos que el TiO<sub>2</sub> sin modificar, en las mismas condiciones de reacción, resultando el 5VTi, el catalizador que mejor comportamiento mostró, logrando convertir el 2,6-DMF a la 2,6-DMBQ al cabo de 3 horas de reacción.

Se seleccionó el catalizador con mejor performance 5VTi, para llevar a cabo su reuso. Se repitió la reacción test, con el catalizador 5VTi seco, recuperado luego de su primer uso, y se observaron muy buena actividad y rendimiento. (**Tabla 4.II., Entradas 2 y 3**).

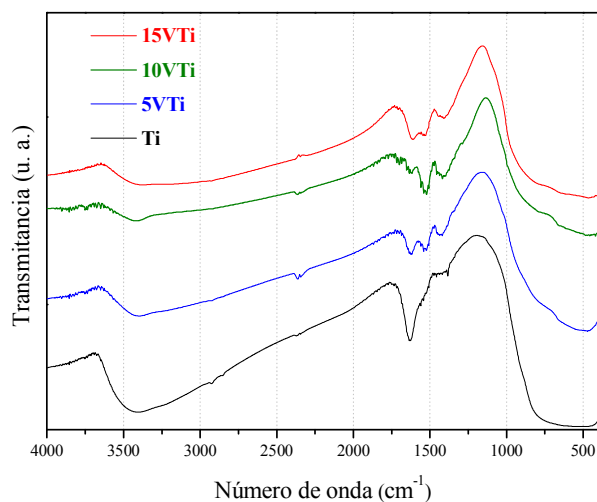
**Tabla 4.II.** Ensayos de actividad catalítica para la reacción de oxidación del 2,6-DMF usando xerogeles mixtos calcinados a 200°C. Efecto de la concentración de vanadio.

<b>Entrada</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tiempo reacción (h)</b>	<b>Rendimiento 2,6-DMBQ (%)</b>
<b>1</b>	Ti	4	49
<b>2</b>	5VTi	3	85
<b>3</b>	5VTi (reuso)	4	85
<b>4</b>	10VTi	5	83
<b>5</b>	15VTi	5	83

En los espectros FTIR de las muestras con distinto contenido de vanadio (**Figura 4.9**), es posible distinguir una ancha banda de absorción alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  para todas las muestras. Esta banda corresponde al modo de elongación del grupo  $\text{-OH}$ , debida a la grupos titanoles superficiales ( $\text{Ti-OH}$ ) con puentes de hidrógeno. A medida que aumenta el contenido de vanadio en el material, puede notarse un ensanchamiento y corrimiento de la banda hacia menores frecuencias (aprox.  $45\text{ cm}^{-1}$ ), esto puede atribuirse a los grupos OH superficiales, que se encuentran unidos a un elemento más electronegativo que el  $\text{Ti}^{4+}$ . La presencia de un intenso pico a  $1633\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo estiramiento de los grupos OH presentes. Se puede apreciar que esta banda es bien marcada para la  $\text{TiO}_2$ , y va disminuyendo con el agregado de vanadio. Esto indicaría que en la superficie, parte del titanio ha sido reemplazado por vanadio, lo que se traduciría en menor cantidad de interacciones  $\text{Ti-OH}$ . La banda alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de las uniones  $\text{Ti-O-Ti}$ , las cuales resultan de las reacciones de condensación. Esta banda es intensa para las tres muestras, aunque disminuye para los xerogeles mixtos, lo cual indicaría la presencia de uniones  $\text{Ti-O-V}$ .

Para los xerogeles que contienen vanadio aparecen además bandas entre  $1300$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  debidas a la presencia de residuos orgánicos, provenientes del precursor de vanadio.

Estos resultados muestran que el vanadio se encontraría altamente disperso en el  $\text{TiO}_2$ .

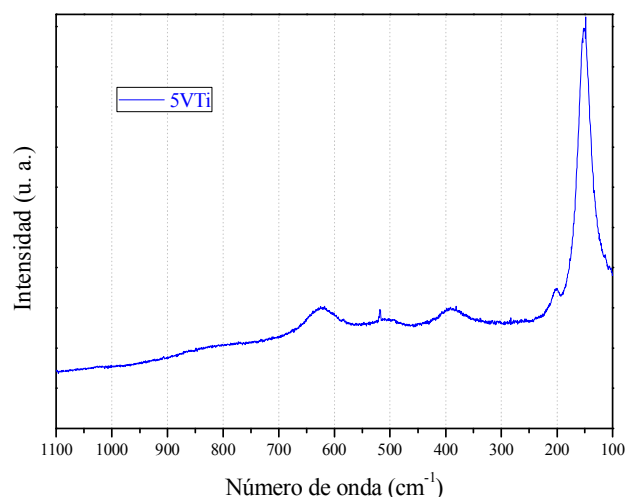


**Figura 4.9.** Espectros FT-IR de xerogelos mixtos sintetizados a pH=4 y calcinados a 200°C. Efecto del contenido de vanadio.

Ha sido reportado por Mutin *et al.*<sup>110</sup>, que los espectros Raman correspondientes a la TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, presenta bandas centradas en 639, 514, 393, 196 y 144 cm<sup>-1</sup>

Se realizó el análisis de los espectros Raman para 5VTi, 10VTi y 15VTi. Se asignaron para el xerogel 5VTi (**Figura 4.10**), las bandas a 145, 397 y 639 cm<sup>-1</sup> correspondientes a uno de los polimorfos de la TiO<sub>2</sub>, anatasa, de acuerdo a los análisis DRX.

<sup>110</sup>P. H. Mutin, A. F. Popa, A. Vioux, G. Delahay, B. Coq. *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2006) 49-57.



**Figura 4.10.** Espectro Raman de xerogel 5VTi.

Con el aumento del contenido de vanadio, los espectros correspondientes a las muestras 10VTi y 15VTi, no presentan la banda principal a aprox.  $145\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la anatasa. Se distingue para ambas muestras una banda *ca.*  $1035\text{ cm}^{-1}$ , comúnmente asignadas a vibraciones V-O terminal de la superficie de una especie oxidica de vanadio en  $\text{TiO}_2$ <sup>111</sup>. Khodakov *et al.* vinculan la banda ubicada a aprox.  $1030\text{ cm}^{-1}$  a la especie monovanadato aislada<sup>112</sup>. De acuerdo con esto, Giakoumelou *et al.*<sup>113</sup> asignan la banda mencionada, al modo de estiramiento del V=O de especies vanadio dispersas, las cuales a bajas concentraciones, ocurren predominantemente debido a especies monovanadato aisladas, con un enlace terminal corto V=O y tres enlaces anclados V-O-Ti,  $[\text{O}=\text{V}(-\text{O}-\text{Ti})_3]$ .

Con el agregado de vanadio, además, aparece una nueva banda entre  $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  para las muestras 10VTi y 15VTi. Las amplias bandas de la región de  $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  de Raman pueden atribuirse a estiramientos V=O ( $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) de especies polivanadato<sup>114</sup>.

<sup>111</sup>G. Deo, I.E. Wachs. *Journal of Catalysis* 146 (1994) 335-345.

<sup>112</sup>A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia. *Journal of Catalysis* 181(1999) 205-216.

<sup>113</sup>I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, S. Boghosian. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 1-12.

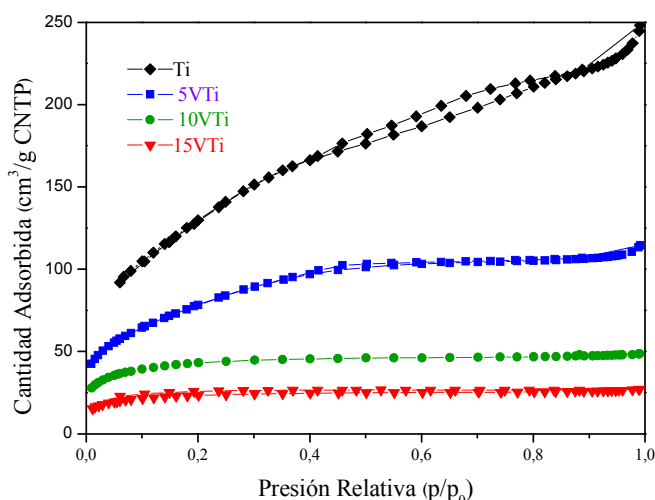
<sup>114</sup>S. Youn, S. Jeong, D.H. Kim. *Catalysis Today* 232 (2014) 185-191.



Cabe señalar que de los resultados de la espectroscopía Raman se podría suponer que en la muestra 5VTi, a diferencia de las otras muestras con mayor contenido de V, éste se encontraría bien disperso sin la formación de especies polivanadato.

En la **Figura 4.11**.se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los xerogeles mixtos con distintas concentraciones de vanadio, calcinados a 200°C. Todas ellas pertenecen a la clasificación de isotermas tipo IV, características de materiales mesoporosos.

La forma de las isotermas corresponde a los ciclos de histéresis de tipo H2, característico de materiales sol-gel poroso. Sin embargo, aunque la forma de la isoterma es de este tipo, para 10VTi y 15VTi el ciclo de histéresis apenas se puede observar, lo que puede indicar la existencia de poros irregulares en los sólidos.



**Figura 4.11.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los xerogeles mixtos que sintetizados a pH=4 y calcinados a 200°C. Efecto del contenido de vanadio.

Los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poro ( $V_P$ ) y diámetro medio de poro ( $\langle D_P \rangle$ ) obtenidos a partir de las isotermas se presentan en la **Tabla 4.IV**.

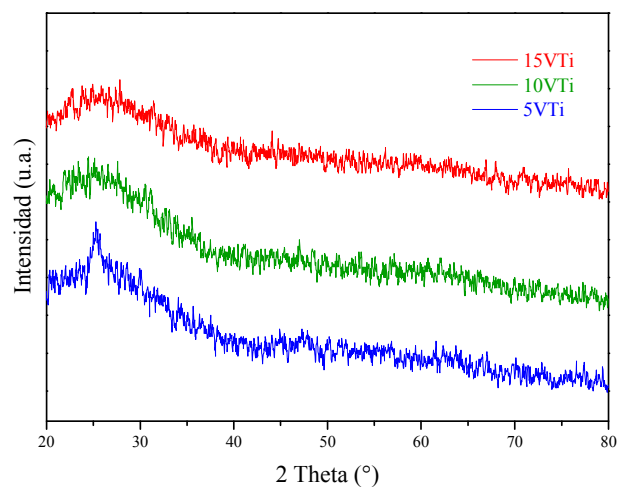
Los valores de  $S_{BET}$  y  $V_P$  de los xerogeles decrecen significativamente con el aumento de la concentración de vanadio para las muestras preparadas y calcinadas a 200°C (**Tabla 4.III**., entradas **1** y **2**). El valor  $S_{BET}$  para la TiO<sub>2</sub> es 485m<sup>2</sup>/g, disminuyendo a 84 m<sup>2</sup>/g para 15VTi. Los valores de ambos parámetros decrecen fundamentalmente con

el aumento de la concentración de  $V_2O_5$  hasta 15% p/p. Sin embargo, los valores de  $\langle D_p \rangle$  cambian sólo ligeramente con la presencia de vanadio (**Tabla 4.III.**, entradas **2, 3 y 4**).

**Tabla 4.III.** Propiedades texturales de los xerogeles mixtos sintetizados y calcinados a 200°C. Efecto del contenido de vanadio.

Entrada	Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$\langle D_p \rangle$ (nm)
1	Ti	485	0.37	3.0
2	5VTi	280	0.18	2.5
3	10VTi	154	0.07	1.9
4	15VTi	84	0.04	1.9

Los diagramas de DRX de los xerogeles mixtos con diferente concentración de V, sintetizados a pH=4 y calcinados a 200°C, permiten observar bandas muy anchas sin líneas de difracción, patrones característicos de materiales amorfos (**Figura 4.12**).



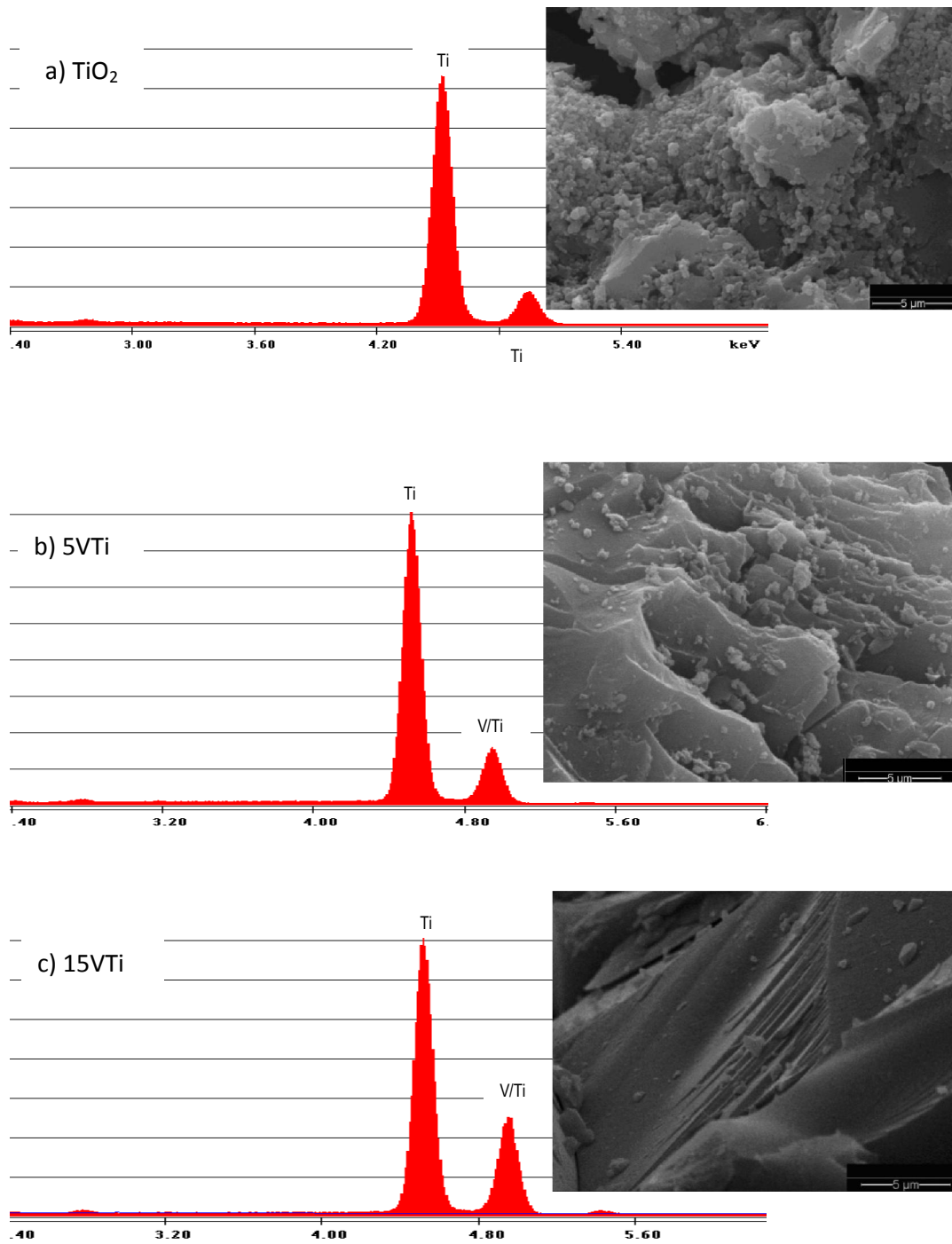
**Figura 4.12.** Diffractogramas de los xerogeles mixtos sintetizados a pH=4 y calcinados a 200°C. Efecto del contenido de vanadio.

Para conocer la morfología de las partículas de los sólidos estudiados, se realizaron estudios por SEM.

Las imágenes obtenidas **Figura 4.13. a)** permite apreciar que la  $\text{TiO}_2$  sin modificar posee una estructura que consiste en un aglomerado abierto de partículas irregulares con cierta tendencia a la forma esférica. Dicha estructura cambia apreciablemente al ir aumentando el contenido de vanadio.

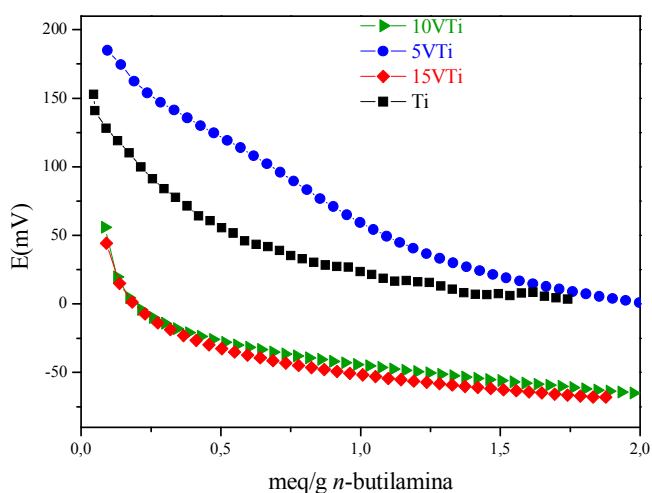
Para las muestras que 5VTi y 15VTi se distingue una morfología heterogénea, con aglomerados separados por partículas muy irregulares de mayor tamaño, (**Figura 4.13. b) y c)**), disminuyendo esta característica, a medida que aumenta el contenido de vanadio, apreciándose una estructura compacta.

La presencia y el aumento en el contenido de vanadio, fue detectado por EDAX, los espectros correspondientes para las muestras Ti, 5VTi y 15VTi se presentan en la **Figura 4.13.**



**Figura 4.13.** Micrografías SEM magnificación 5000 X y Espectros EDAX de xerogeles mixtos sintetizados a pH4 y calcinados a 200°C. Efecto del contenido de vanadio.

Para conocer la acidez de los sólidos, los mismos fueron titulados potenciométricamente con una solución de *n*-butilamina (**Figura 4.14**). Según esta técnica, se clasificó la fuerza de los sitios ácidos superficiales (ver **Apéndice 8**). Los correspondientes valores de  $E_v$  se indican en la **Tabla 4.IV.**, los cuales revelan que los materiales 5VTi y Ti poseen sitios ácidos muy fuertes.



**Figura 4.14.** Titulación potenciométrica. Efecto del contenido de vanadio.

Cuando el contenido de vanadio se incrementa, el carácter ácido de los sitios activos en los catalizadores decrece (**Tabla 4.IV.**).

El modelo de Seiyama<sup>115</sup>, predice la generación de sitios ácidos en óxidos metálicos binarios, asumiendo que la acidez se genera en las fronteras de contacto entre las diferentes clases de óxidos. En los puntos de contacto de las diferentes especies, átomos de oxígeno comparten enlaces entre los diferentes cationes que conforman el sólido, provocando un desbalance de carga en ese punto. Según este autor, la acidez Brønsted se desarrolla independientemente de la composición, pero al tratarse de un efecto de la interfase, ésta debería depender del grado de dispersión de los dos componentes del catalizador.

<sup>115</sup>T. Seiyama. *Metal Oxides and Their Catalytic Actions*, Kodansha, Tokyo, (1978).

**Tabla 4.IV.** Tiempo de reacción para conversión de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ y Máxima Fuerza Ácida (MFA) de los xerogeles con distinto contenido de Vanadio.

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo reacción (h)</b>	<b>MFA (mV)</b>
<b>Ti</b>	4	106
<b>5VTi</b>	3	185
<b>10VTi</b>	6	56
<b>15VTi</b>	5	44

En la **Tabla 4.IV.** se puede evidenciar la existencia de una relación entre la actividad del catalizador, expresada como el tiempo que transcurre hasta la conversión total de 2,6-DMF en 2,6-DMBQ según CCD, y la máxima fuerza ácida de los sitios determinada para las distintas muestras.

El aumento de la actividad estaría probablemente relacionado con un mayor grado de dispersión de los componentes del catalizador en 5VTi, con respecto a los otros catalizadores con mayor concentración de vanadio, y esto es lo que le confiere mayor acidez según el modelo descripto.

Se puede suponer que la mayor acidez de estos catalizadores, favorecería la formación de un complejo entre el titanio y el peróxido de hidrógeno en la superficie del material (proceso de activación del oxidante)<sup>116</sup>.

### 4.3.3. Estudio de la heterogeneidad del catalizador

Para el conjunto de condiciones con las cuales se obtuvieron uno de los mejores comportamientos, se realizó una experiencia para comprobar la heterogeneidad del catalizador. La misma, consiste en sacar el catalizador del medio de reacción, y verificar que la reacción no continúe su avance.

<sup>116</sup>M.C. Clerici. *Applied Catalysis* 68 (1991) 249-261.

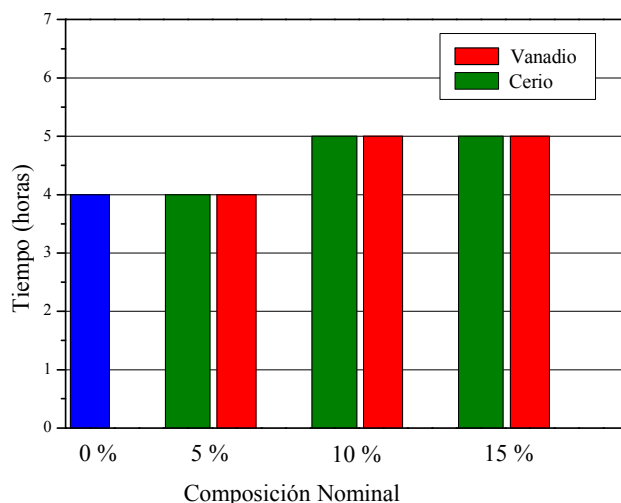
Se seleccionó 5VTi-200 como catalizador y se llevó a cabo la reacción test. Transcurridos los 30 minutos de reacción se separó el catalizador por centrifugación y posterior filtrado. Se continuó monitoreando la mezcla de reacción mediante CCD, manteniéndola en constante agitación hasta completar las 4 horas. Finalizada la reacción, se pudo observar en la cromatoplaça, que el reactivo de partida aún estaba presente con la misma intensidad que cuando se retiró el catalizador, comparada con la reacción llevada a cabo con la presencia del catalizador, en la que se pudo ver la ausencia del 2,6 DMF. El rendimiento sólo alcanzó un valor de 14 %, valor muy bajo comparado con el rendimiento obtenido (85%) cuando está presente el catalizador.

Se demostró que separando el catalizador del medio, la reacción no continúa su avance, es decir, que no ocurrió el lavado previo de fase activa del catalizador.

#### **4.4. Comparación entre el comportamiento catalítico de los xerogeles cerio-titanio y vanadio-titanio como catalizadores**

Con el fin de buscar los xerogeles que reúnan las mejores propiedades como catalizadores, en esta sección se comparan los resultados del desempeño de los catalizadores vanadio-titanio, cerio-titanio y titania, en la reacción de oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ.

En la **Figura 4.15.**, se representan los resultados obtenidos de los tiempos de reacción alcanzados para conversión total del reactivo, 2,6-DMF, usando como catalizadores, los xerogeles mixtos con diferente composición nominal y el óxido de titania, calcinados a 200°C. Los tiempos de reacción para la oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ, en todos los casos se encuentran entre 4 y 5 horas.

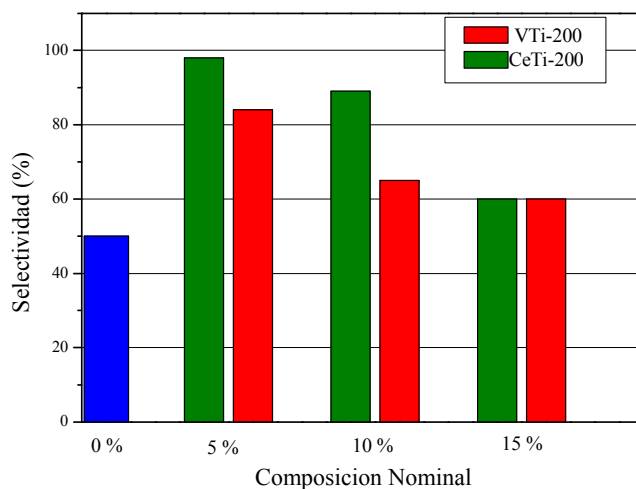


**Figura 4.15.** Tiempo de reacción para alcanzar conversión total de 2,6-DMF usando como catalizadores óxidos mixtos calcinados a 200°C (CeTi y VTi) de diferente composición nominal

Puede observarse en la **Figura 4.15.** que los catalizadores de cerio y los de vanadio, presentan un comportamiento similar de la conversión total del reactivo a medida que aumenta el contenido del metal en la titania. Ambos muestran un contenido óptimo del elemento dopante en la titania para obtener conversión total del 2,6-DMF en menor tiempo.

Si bien, los catalizadores 5CeTi y 5VTi presentan igual conversión que el catalizador de TiO<sub>2</sub> (**Figura 4.15.**), la selectividad a 2,6-DMBQ es mucho mayor cuando se usan los xerogeles mixtos como catalizadores. En la **Figura 4.16.**, se representan los valores de selectividad a 2,6-DMBQ en la oxidación en fase líquida de 2,6-DMF. En la misma, se observa que los valores de selectividad a 2,6-DMBQ, usando como catalizadores los óxidos mixtos con 5, 10 y 15 % (p/p) de CeO<sub>2</sub> ó V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resultaron apreciablemente mayores que el observado cuando fue usado el catalizador Ti-200.

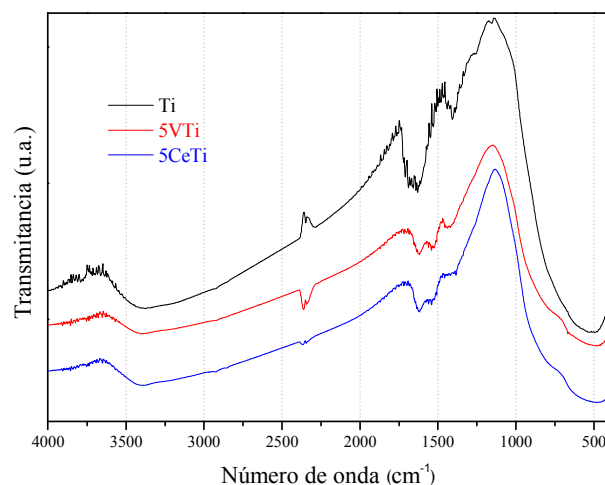




**Figura 4.16.** Selectividad a 2,6-DMBQ en la oxidación en fase líquida de 2,6-DMF a 20°C, usando etanol, peróxido de hidrógeno acuoso y como catalizadores xCeTi-pH4-200 y xVTi-pH4-200.

En la **Figura 4.17**.se muestran los espectros FT-IR de 5VTi-pH4-200, 5CeTi-pH4-200 y Ti-pH4-200. Los espectros presentan características similares, tal como se esperaba por ser materiales basados en titania. La banda alrededor de  $600\text{cm}^{-1}$  aparece debida a la vibración de las uniones Ti-O-Ti, las cuales resultan de las reacciones de condensación. Esta banda es intensa para las tres muestras, aunque de menor intensidad para los xerogeles mixtos de Ce y V, lo cual indicaría la presencia de uniones Ti-O-Ce y Ti-O-V en los mismos.

Es posible distinguir una ancha banda de absorción alrededor de  $3400\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras, correspondiente al modo de elongación del grupo -OH, debida a la presencia de grupos titanoles superficiales (Ti-OH) con puentes de hidrógeno, el leve desplazamiento de la banda, puede asignarse a la interacción de los OH con los metales Ce ó V, que resultan ser mas electronegativos que el Ti. La presencia de un intenso pico a  $1633\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo estiramiento de los grupos OH presentes.



**Figura 4.17.** Espectros FT-IR correspondiente a los xerogeles 5CeTi-pH4-200 y 5VTi-pH4-200.

En la **Figura 4.18**, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  sobre los xerogeles mixtos CeTi y VTi calcinados a 200 °C. De acuerdo a la clasificación por IUPAC<sup>117</sup>, ambas isotermas pueden ser caracterizadas de tipo IV.

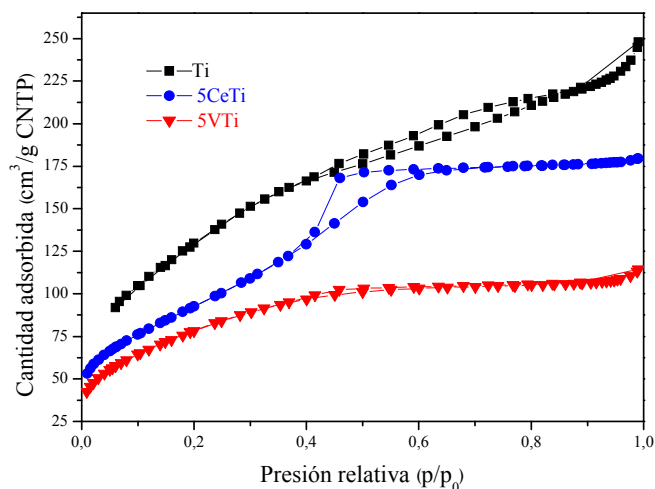
Para el catalizador 5CeTi, el ciclo de histéresis H2 tiene una forma triangular y una rama de desorción vertical. Tal comportamiento se atribuye a efectos de conectividad porosa, resultando de la presencia de poros con bocas estrechas.

Para el sólido 5VTi, la isoterma muestra ramas de adsorción-desorción con ciclo de histéresis que apenas se puede observar, lo que puede indicar la existencia de poros irregulares en los sólidos. El ciclo permanece prácticamente horizontal y paralelo sobre un amplio rango de valores de presión relativa ( $p/p_0$  entre 0.4 y 1), ciclos tipo H4, los cuales se asocian a poros en forma de ranuras estrechas, casos en los que además existe una importante contribución de microporos.

La isoterma correspondiente a la muestra Ti presenta características similares a las descritas para el sólido 5VTi.

En base a lo expuesto, los xerogeles obtenidos pueden ser caracterizados como sólidos micromesoporosos.

<sup>117</sup> K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.



**Figura 4.18.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de 5CeTi y 5VTi. Efecto de la naturaleza del elemento dopante.

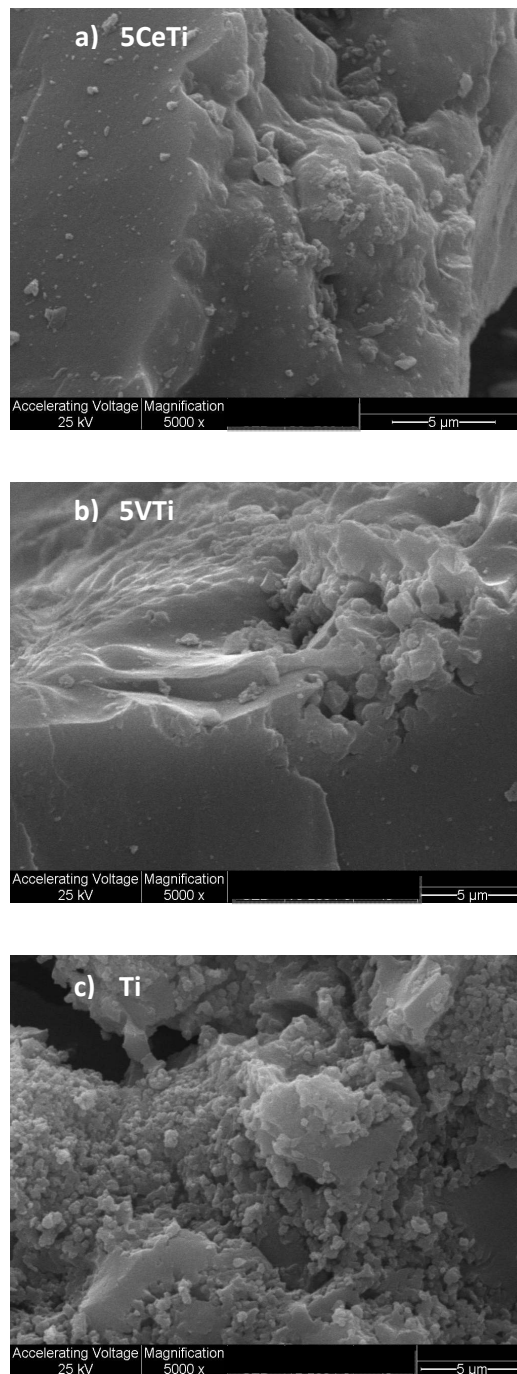
No se observan diferencias significativas en las propiedades texturales de los xerogel de titanía al cambiar la naturaleza del elemento dopante (**Tabla 4.V.**). Aunque sí se observó una disminución apreciable de área superficial y volumen total de poros del xerogel calcinado a 200°C con la incorporación del Ce ó V a la titanía. La muestra Ti-pH=4-200 mostró un valor de  $S_{\text{BET}}$  de 485 m<sup>2</sup>/g,  $V_{\text{P}}$  de 0.37 cm<sup>3</sup>/g y  $\langle D_{\text{p}} \rangle$  de 3 nm (**Tabla 4.III**).

Según la clasificación de la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales (MFA) (**Apéndice 8**), los valores de máxima fuerza ácida (MFA) indicados en la **Tabla 4.V.**, muestran que los materiales poseen características de sitios ácidos muy fuertes. La acidez es mayor para los xerogel que contienen elemento dopante, siendo 152 mV para el 5CeTi y 185 mV para 5VTi respecto a la titanía, cuyo potencial es 106 mV.

**Tabla 4.V.** Propiedades texturales y MFA de los sitios superficiales de los xerogeles mixtos sintetizados a pH=4 y calcinados a 200°C. Efecto de la naturaleza del dopante.

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>&lt;Dp&gt;</b> <b>(nm)</b>	<b>MFA</b> <b>(mV)</b>
5CeTi	281	0.15	2.1	152
5VTi	284	0.17	2.5	185

La morfología de las partículas de los xerogeles fue estudiada por SEM, **Figura 4.19**. El xerogel de TiO<sub>2</sub>, aparece como un aglomerado abierto de partículas irregulares con cierta tendencia a la forma esférica. La morfología varía con el agregado de Ce ó V, donde para los xerogeles que contienen 5% de CeO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se observan aglomerados separados por partículas muy irregulares de mayor tamaño y se pierde la forma esférica.



**Figura 4.19.** Micrografías SEM 5000 X de xerogeles sintetizados a pH=4 y calcinados a 200°C. Efecto de la naturaleza del dopante.

## 4.5. Oxidación de otros sustratos fenólicos

El propósito de este estudio es, junto con la mejora de las propiedades catalíticas de los xerogeles sintetizados, acercarnos cada vez más a la oxidación de distintos sustratos que permitan obtener productos de interés para Química Fina, mediante condiciones que minimicen el impacto en el medio ambiente.

Se estudió la oxidación de otros fenoles a sus respectivas quinonas, utilizando uno de los catalizadores que mostró mejor performance, el 5VTi-pH4-200. Este es el xerogel de la serie que contiene vanadio, que mostró mejor rendimiento catalítico en la oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ.

Se ensayó la reacción de oxidación del 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF), timol (2-isopropil-5-metilfenol) y carvacrol (2-metil-5-isopropilfenol).

Las condiciones de reacción fueron las mismas con las que se trabajó anteriormente: 20°C, etanol (96%) como solvente y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70%) como oxidante.

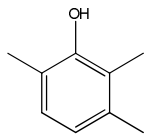
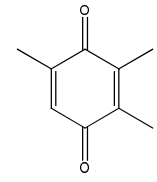
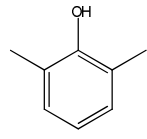
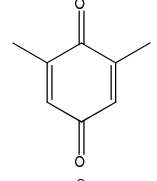
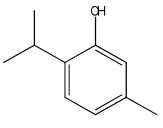
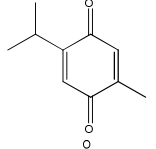
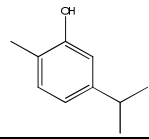
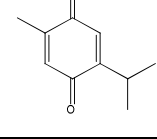
La reacción se siguió por CCD (cromatografía en capa delgada).

De acuerdo con los resultados obtenidos (**Tabla 4.VI.**), se puede ver que las velocidades de reacción son sensibles a la naturaleza del grupo sustituyente del anillo aromático. Grupos donantes de electrones aceleran la velocidad de reacción. El fenol más rico en electrones da mejor rendimiento a la respectiva quinona, que aquellos fenoles deficientes de electrones. Romanelli *et al.*<sup>118</sup>, bajo condiciones de reacción similares, observaron que el fenol y fenoles desactivados, tales como 3-cloro ó 3-nitrofenol, no dan como producto la quinona esperada.

---

<sup>118</sup>G. Romanelli, P. Villabrille, P. Vazquez, C. Caceres, P. Tundo. *Letters in Organic Chemistry* 5 (2008) 332-335.

**Tabla 4.VI.** Tiempo para la conversión total de los diferentes fenoles sustituidos

Entrada	Sustrato	Tiempo total para conversión del fenol(h)	Producto
1		3	
2		4	
3		6	
4		6	

El mecanismo de reacción de la oxidación de fenol, puede ser explicado por la transferencia de dos electrones, en dos pasos consecutivos<sup>119</sup>. Por lo tanto, los grupos donantes de electrones, como grupos metilo, aceleran la reacción.

Los sustratos con tres grupos metilo como 2,3,6-trimetilfenol y dos grupos metilo como 2,6-dimetilfenol son los sustratos más activos para la reacción de oxidación. En ambos casos, se observó la total conversión transcurridas 3 y 4 horas, respectivamente (**Tabla 4.VI., entradas 1 y 2**).

Por otra parte, en los casos de timol y carvacrol se completó la conversión después de 6 horas. Aunque ambos compuestos tienen dos grupos alquilo (donador de electrones), la conversión fue menor. Este efecto se puede atribuir a los efectos estéricos que afectan considerablemente la velocidad de oxidación. En este caso la presencia de grupos

<sup>119</sup>O.A. Kholdeeva, I.D. Ivanchivoka, M. Guidotti, N. Ravasio, M. Sgobba, M.V. Barmatova. *CatalysisToday* 141 (2009) 330-336.

voluminosos (isopropilo), disminuyen la velocidad de la reacción (**Tabla 4.VI., las entradas 3 y 4**).



## 4.6. Conclusiones

Se lograron preparar mediante la técnica sol-gel, xerogeles con distinto contenido nominal en  $V_2O_5$ : 5, 10 y 15 % (p/p). La utilización del método sol-gel para la preparación de xerogeles con distintos contenidos en vanadio, proporcionó la obtención de sólidos con elevada área superficial, partículas pequeñas, con una composición homogénea en distintas regiones del sólidos, además de la formación de una red de  $TiO_2$  con buena dispersión del vanadio. Todos estos aspectos son de extrema importancia para la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores.

Se evaluó satisfactoriamente la capacidad catalítica de los mismos en la oxidación en fase líquida de 2,6-dimetilfenol a 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona.

Los xerogeles preparados, resultaron catalizadores heterogéneos, activos y selectivos en condiciones de bajo impacto ambiental (etanol como solvente- peróxido de hidrógeno acuoso como oxidante limpio y baja temperatura).

Se alcanzaron conversiones de 2,6-dimetilfenol de 100% entre 3 y 6 horas, con rendimientos a 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona 83-85%. Los valores de selectividad a la quinona resultaron mayores que el observado en las mismas condiciones de reacción para el catalizador sin V (49 %). El valor más alto se alcanzó al utilizar el catalizador 5VTi. El aumento de la actividad estaría probablemente relacionado con un mayor grado de dispersión de los componentes del catalizador en 5VTi, con respecto a los otros catalizadores con mayor concentración de vanadio y esto es lo que le confiere mayor acidez según el modelo descrito por Seiyama.

Por otra parte, un aumento de la temperatura de calcinación del catalizador, de 200°C a 400°C conlleva, junto a la formación de fases cristalinas, a una apreciable disminución de la  $S_{BET}$  del catalizador y a la deshidroxilación de la muestra; en consecuencia a una menor actividad catalítica.

Teniendo en cuenta que la presencia de un elemento extraño en la matriz de un óxido metálico puro puede modificar considerablemente sus propiedades estructurales, ácido-base y catalíticas, se realizó la comparación de los xerogeles con mejor performance catalítica, de las series que contienen vanadio y cerio, usados en la reacción de oxidación de 2,6-DMF a 2,6-DMBQ. Se observaron en todos los casos, valores de tiempo de reacción entre 4 y 5 horas para alcanzar conversión total de 2,6-DMF.

Los catalizadores que resultaron más activos fueron 5CeTi-200, 5VTi-200 y Ti-200, puesto que se logró la conversión total de 2,6-DMF en menor tiempo. Sin embargo, la selectividad a 2,6-DMBQ es mucho mayor cuando se usan los xerogeles mixtos como catalizadores.

Se utilizó el catalizador 5VTi-200, para la oxidación de distintos fenoles sustituidos a sus respectivas quinonas. Se obtuvieron buenos resultados, siendo este catalizador activo y selectivo para las reacciones estudiadas.

El sustrato con tres grupos metilo, 2,3,6-TMF resultó ser el sustrato cuya conversión fue del 100% en menor tiempo, 3 horas, además la reacción fue selectiva, no evidenciando la presencia de subproductos. El producto resultante, la 2,3,5-TMBQ es de gran interés debido a que es un intermediario útil en la síntesis orgánica para la producción de compuestos biológicamente activos, como el  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E).

# **CAPÍTULO 5**

**OXIDACIÓN DE 2,3,6-TRIMETILFENOL A  
2,3,5-TRIMETIL-*p*-BENZOQUINONA  
UTILIZANDO CATALIZADORES  
CERIO-TITANIO Y VANADIO-TITANIO**

La 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5-TMBQ) es un compuesto de gran interés, debido a que es un intermediario clave en la producción industrial de  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E).

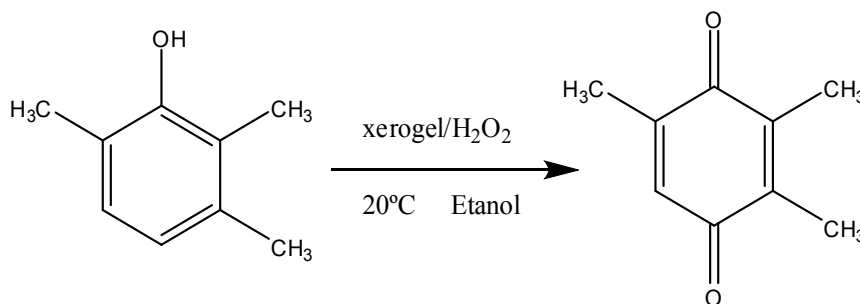
En este capítulo, se estudia la aplicación de los materiales cerio-titanio y vanadio-titanio como catalizadores para la síntesis de 2,3,5-TMBQ, a partir de la oxidación de 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF).

A lo largo del capítulo, se presentan diversos ensayos que fueron realizados, con el fin de optimizar las condiciones para obtener el producto deseado. Se estudió la relación sustrato-agente oxidante, cantidad de catalizador, cantidad de agente oxidante y tiempo óptimo de reacción. Todos estos ensayos se llevaron a cabo utilizando los catalizadores 5CeTi y/ó 5VTi.

Se compara la actividad catalítica de los xerogeles que mostraron mejor performance en los estudios previos (**Capítulos 3 y 4**), 5CeTi y 5VTi, empleándolos en la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ, utilizando las condiciones óptimas encontradas. Además, se realizaron una serie de ensayos para poder así complementar el mecanismo de reacción propuesto en la **sección 3.6**, para la oxidación de fenoles sustituidos a quinonas empleando catalizadores cerio-titanio y vanadio-titanio.

### 5.1. Ensayos de optimización de condiciones de reacción

Se realizaron diferentes experiencias con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción para la síntesis de 2,3,5-TMBQ, mediante la oxidación del 2,3,6-TMF, **Esquema 5.1**.



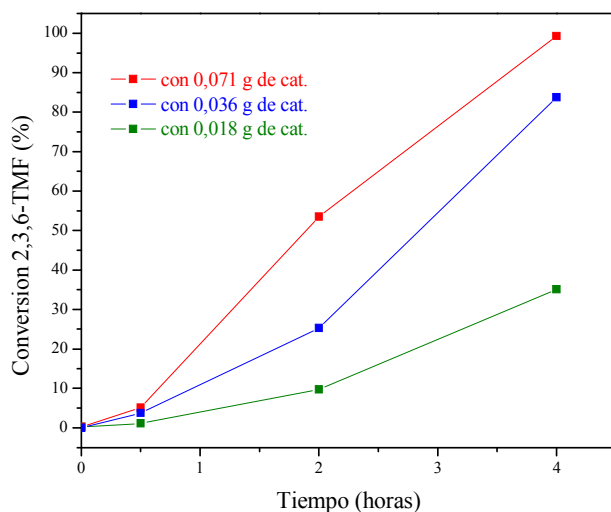
**Esquema 5.1.** Oxidación del 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ

### 5.1.1. Relación catalizador/sustrato

Con el fin de evaluar el efecto producido al modificar la cantidad de catalizador, se seleccionó el 5CeTi-pH4-200, para realizar las correspondientes pruebas. Dicho catalizador resultó ser uno de los más activos y selectivos para la obtención de 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ) (Capítulo 4).

*Experiencia 5.1:* Se llevaron a cabo tres reacciones en simultáneo. Se colocó en cada tubo de reacción: 1 mmol de 2,3,6-TMF y 5 mL de etanol 96%. Se agregó en cada tubo, distinta masa de catalizador, 0.018 g, 0.036 g y 0.071 g de 5CeTi, respectivamente. Finalmente, se adicionó 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% (p/v). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C. El avance de la reacción fue monitoreado durante 4 horas por Cromatografía Gaseosa (CG).

Los resultados se presentan en la **Figura 5.1**. Se puede observar que la conversión total se alcanza con 0.071 g del catalizador, y disminuye cuando se ensayó con 0.036 g de catalizador, y aún más, cuando se utilizaron 0.018 g de catalizador.



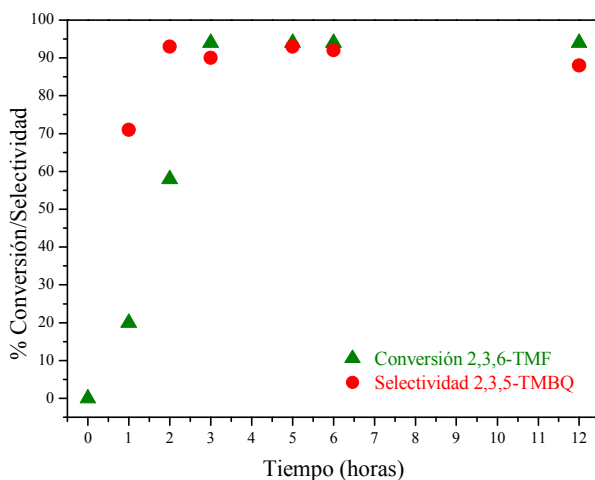
**Figura 5.1.** Oxidación del 2,3,6-TMF. Conversión en función del tiempo de reacción. Efecto de la cantidad de catalizador.

### 5.1.2. Tiempo óptimo de reacción

Con el fin de conocer el tiempo óptimo de reacción, se realizó el siguiente ensayo.

*Experiencia 5.2:* Se colocaron en un tubo de reacción: 5 mL de etanol 96%, 1 mmol de 2,3,6-TMF y 0.071 g de catalizador 5CeTi. Finalmente se adicionó 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% (p/v). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C. El avance de la reacción fue monitoreado durante 12 horas por CG.

Se evaluó la conversión del reactivo y la selectividad al producto de interés (**Figura 5.2.**). Se encontró un tiempo óptimo de reacción entre 3 y 4 horas, donde la conversión del reactivo alcanza una meseta y la selectividad tiene un máximo, ambos con valores entre 90 y 100 %.



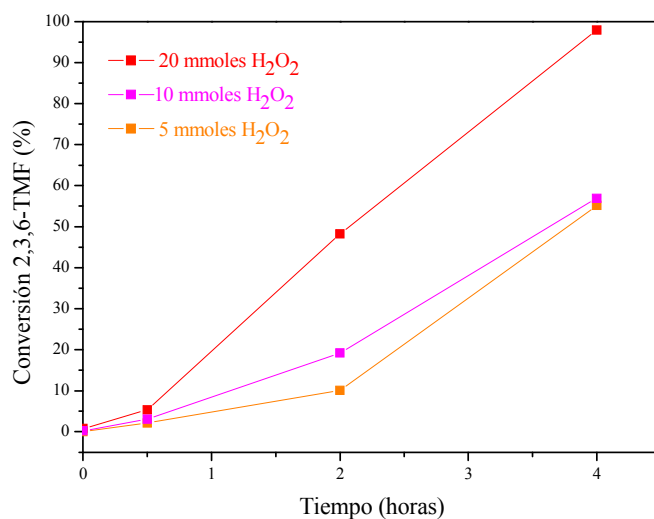
**Figura 5.2.** Oxidación del 2,3,6-TMF. Conversión/selectividad en función del tiempo de reacción, usando 5CeTi como catalizador.

### 5.1.3. Relación sustrato/agente oxidante

Para evaluar el efecto producido al modificar la relación sustrato/agente oxidante, se seleccionó el 5CeTi.

*Experiencia 5.3:* Se llevaron a cabo en simultáneo tres reacciones. Se colocaron, en cada tubo de reacción: 5 mL de etanol 96%, 1 mmol de 2,3,6-TMF y 0.07 g de catalizador. Se agregó en cada tubo, distinta cantidad del agente oxidante, 0.25 ml (5 mmoles), 0.5 ml (10 mmoles) y 1 ml (20 mmoles) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% (p/v), respectivamente. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C. El avance de la reacción fue monitoreado durante 4 horas por CG.

En la **Figura 5.3** se representan los resultados obtenidos a distintos tiempos de reacción. Se muestra que 5 y 10 mmoles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no son suficientes para alcanzar la conversión total del 2,3,6-TMF. Cuando se trabajó con 20 mmoles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la conversión de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ es total, resultando ésta la cantidad seleccionada para continuar el estudio de la reacción.



**Figura 5.3.** Oxidación del 2,3,6-TMF usando 5CeTi como catalizador. Efecto de la cantidad de oxidante.

Teóricamente, se requieren 2 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar 1 mmol de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ según la estequiometría de la reacción. Si bien las condiciones de reacción fueron suaves, p y T ambiente, se trabajó con un exceso de peróxido de hidrógeno (20 mmol), teniendo en cuenta que, durante el transcurso de la reacción el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede

descomponerse. Puede suponerse que éste sería el motivo por el cual con cantidades menores a 20 mmol, la conversión no fue total.

#### 5.1.4. Ensayo control

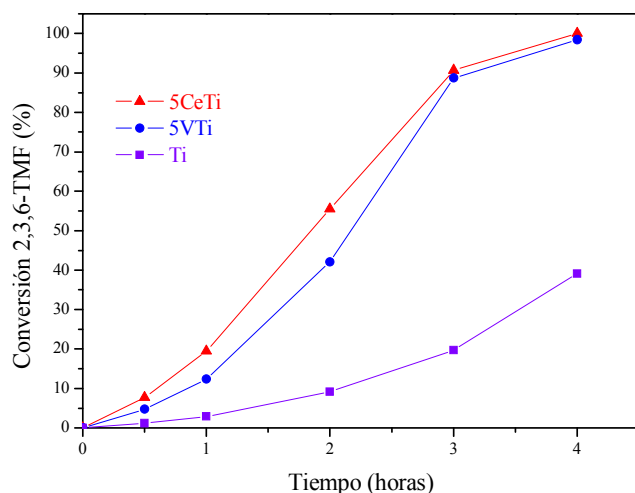
*Experiencia 5.4:* Se colocó en el tubo de reacción, 1 mmol de 2,3,6-TMF y 5 mL de etanol 96% y luego se adicionó 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% (p/v). En este caso se trabajó en ausencia de catalizador. La reacción se llevó a cabo a 20°C y en constante agitación. La reacción fue monitoreada durante 4 horas por CG. La conversión del 2,3,6-TMF a la 2,3,5-TMBQ fue menor al 5%.

De estos ensayos, puede concluirse que la presencia de catalizador es indispensable para que la oxidación continúe. Queda así evidenciada la necesidad de activación del oxidante, el peróxido de hidrógeno.

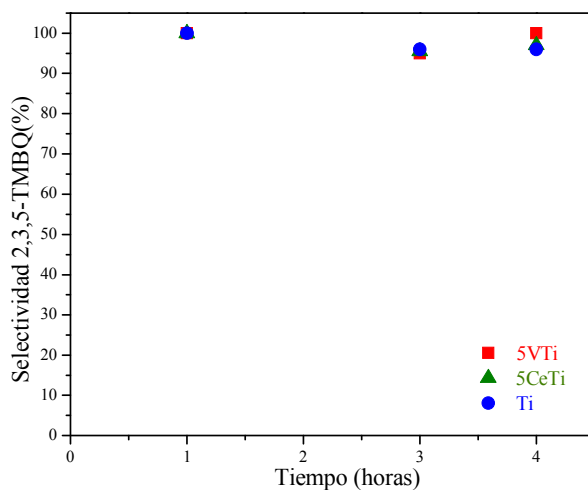
## 5.2. Síntesis de la 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona

Teniendo en cuenta las condiciones estudiadas en los ensayos realizados en la **sección 5.1** de este capítulo y los estudios previos llevados a cabo en los **Capítulos 3 y 4**, se utilizaron los catalizadores 5CeTi, 5VTi y Ti, preparados a pH=4 y calcinados a 200°C, para llevar a cabo la síntesis de 2,3,5-TMBQ. La reacción se monitoreó durante 4 horas por CG. Los resultados obtenidos se representan en la **Figuras 5.4.a y 5.4.b**.





**Figura 5.4.a.** Oxidación del 2,3,6-TMF para los catalizadores 5CeTi, 5VTi y Ti. Conversión en función del tiempo.



**Figura 5.4.b.** Oxidación del 2,3,6-TMF para los catalizadores 5CeTi, 5VTi y Ti. Selectividad en función del Tiempo.

Puede establecerse el siguiente orden respecto a la conversión del sustrato: 5CeTi~5VTi> Ti luego de 4 horas de reacción. La incorporación de Ce ó V en la titania, conlleva a una actividad similar en ambos casos (conversión del 2,3,6-TMF mayores a

95%). Por su parte, la titania sólo alcanza un valor de conversión del 40%. Los tres catalizadores resultaron selectivos hacia el producto de interés, 2,3,5-TMBQ.

Estos resultados muestran el carácter positivo del agregado de Ce ó V a la titania para su uso como catalizador en la reacción estudiada.

Adicionalmente, se estimó el rendimiento de la 2,3,5-TMBQ luego de 4 horas de reacción. Se obtuvo un 79 % en el caso de 5CeTi y un 70 % para 5VTi, de un sólido que cristalizó en forma de agujas amarillas. El mismo se sometió a distintos análisis, a continuación se muestran los resultados:

$^1\text{H-RMN } \delta/\text{ppm}(200 \text{ MHz, CDCl}_3, \text{TMS}): 1.98 \text{ (s, 9H), } 6.5 \text{ (s, 1H)}$ ;

$^{13}\text{C-RMN } \delta/\text{ppm} (50 \text{ MHz, CDCl}_3, \text{TMS}) 11.9, 12.36, 15.92, 132.73, 140.67, 145.39, 187.90$ ;

EM (EI), 70 eV, m/z (intensidad relativa): 39 (100), 53 (52), 54 (43), 51 (41), 40 (39), 150 (33), pudiendo ser identificada como 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona.

Cuando se comparan la selectividad hacia los productos 2,6-DMBQ (**sección 4.4**). y 2,3,5-TMBQ, empleando los catalizador 5CeTi y 5VTi, la misma es ligeramente menor para el sustrato con dos sustituyentes respecto al de tres sustituyentes. Esto podría explicarse, teniendo en cuenta que 2,3,6-TMF tiene en su estructura, mayor cantidad de grupos donantes de electrones, por lo que puede suponerse que acelera la velocidad de reacción de oxidación a la quinona correspondiente. Por similitud estructural este estudio podría extenderse aún a otros fenoles alquilsustituídos, esperándose resultados satisfactorios.

### 5.3. Interacción xerogel/oxidante

Para evidenciar la posible descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se estudió el efecto del catalizador en la conversión del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para esto, se realizaron los siguientes ensayos.

*Experiencia 5.5:* Se llevaron a cabo en simultáneo tres pruebas. Se colocaron en cada tubo de reacción: 5 mL de etanol 96%, 0.07 g de catalizador y 1 mL de agua oxigenada 70% (p/v). Se trabajó sin sustrato. Los catalizadores que se usaron en cada prueba fueron 5CeTi,

5VTi y Ti. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C. Para todos los casos, se tomó una alícuota cada 60 minutos durante 4 horas y se determinó la concentración de peróxido de hidrógeno por yodovolumetría (**Apéndice 10**).

*Experiencia 5.6:* Se llevó a cabo el ensayo control (*experiencia 5.4*) y se procedió de la misma manera que en la *experiencia 5.5*, para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno.

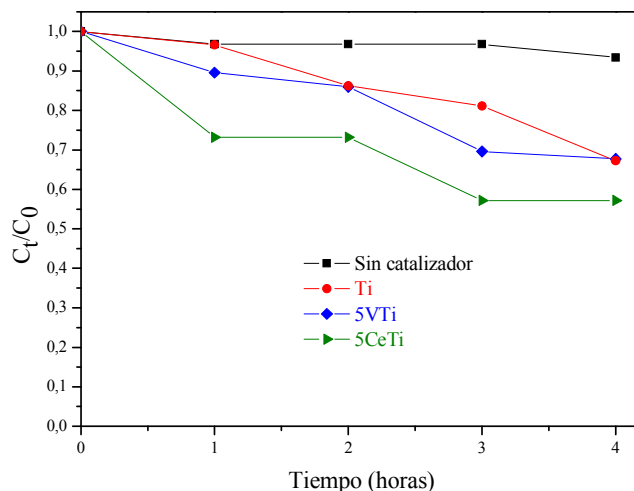
Los ensayos realizados en *experiencia 5.5*, mostraron que con el agregado del oxidante, la coloración del catalizador cambió. Se observó también la formación de burbujas, atribuidas a la formación de oxígeno proveniente del  $H_2O_2$ . Este comportamiento no se observó para la experiencia realizada sin catalizador. Se midió el pH durante la reacción, el mismo fue 4 para todos los casos. El valor del pH del medio influye en la descomposición del  $H_2O_2$ . De acuerdo con datos de la literatura<sup>120</sup>, el peróxido de hidrógeno se estabiliza en sistemas ácidos pero cuando la acidez disminuye, el peróxido se descompone a mayor velocidad. Se observó que la máxima estabilidad, se da aproximadamente a  $pH= 4-5$ <sup>121</sup>.

Los resultados obtenidos, presentados en la **Figura 5.5.**, mostraron que con la ausencia del catalizador, la concentración de  $H_2O_2$  no varía significativamente con el transcurso del tiempo, mientras que con la presencia de catalizador se observa que a medida que transcurre el tiempo, la concentración de  $H_2O_2$  disminuye respecto a la concentración inicial, entre un 40 y 50 % luego de 4 horas, tiempo de reacción estudiado en los ensayos de actividad catalítica. No hay diferencia significativa según la naturaleza del catalizador. Esto puede atribuirse tanto a la descomposición del  $H_2O_2$ , como a la posible formación de un peroxocomplejo metálico con el catalizador.

Los tres catalizadores ensayados, mostraron el mismo comportamiento, por lo que puede suponerse que la titania estaría involucrada en la disminución de la concentración de  $H_2O_2$  en solución.

<sup>120</sup> F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México (1996).

<sup>121</sup> E. Trabal. *Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial* 5 (1974) 7-17.  
<http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/6041/1/Article03.pdf>



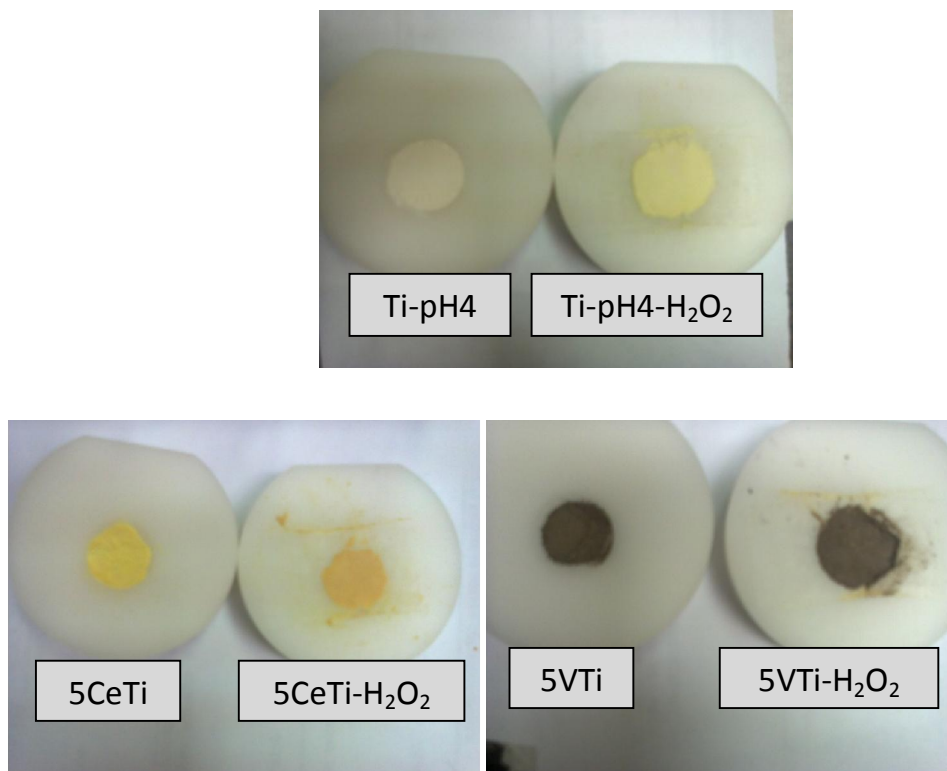
**Figura 5.5.** Concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del tiempo con y sin presencia del catalizador.

Para todas las reacciones que se realizaron en este trabajo, se observó que cuando los catalizadores se pusieron en contacto con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , los mismos mostraron un cambio en la coloración. Con el fin de estudiar la interacción catalizador/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , se llevó a cabo la experiencia descrita a continuación:

*Experiencia 5.7:* Se colocaron, en cada tubo de reacción: 5 mL de etanol 96%, 0,07 g de catalizador. Para estos ensayos se utilizaron los catalizadores 5VTi, 5CeTi y Ti-pH4. Luego se agregó en cada tubo 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C por 10 minutos. Se midió el pH de las soluciones, siendo para todos los casos pH=4. Posterior a ésto, se centrifugó la mezcla de reacción y se filtró para separar el catalizador. Se obtuvo, por un lado el sólido y por otro lado la solución. Los sólidos fueron secados a temperatura ambiente.

Cuando los xerogeles se pusieron en contacto con la solución de peróxido de hidrógeno, en el caso de los catalizadores 5CeTi y Ti-pH4, los sólidos cambiaron su coloración hacia un tono amarillo-anaranjado (**Figura 5.6**). Se supone que esto ocurrió como consecuencia de la formación de un complejo entre el titanio y el peróxido de

hidrógeno en la superficie del material. En el caso del catalizador 5VTi este cambio, se vio enmascarado debido al color oscuro del mismo.

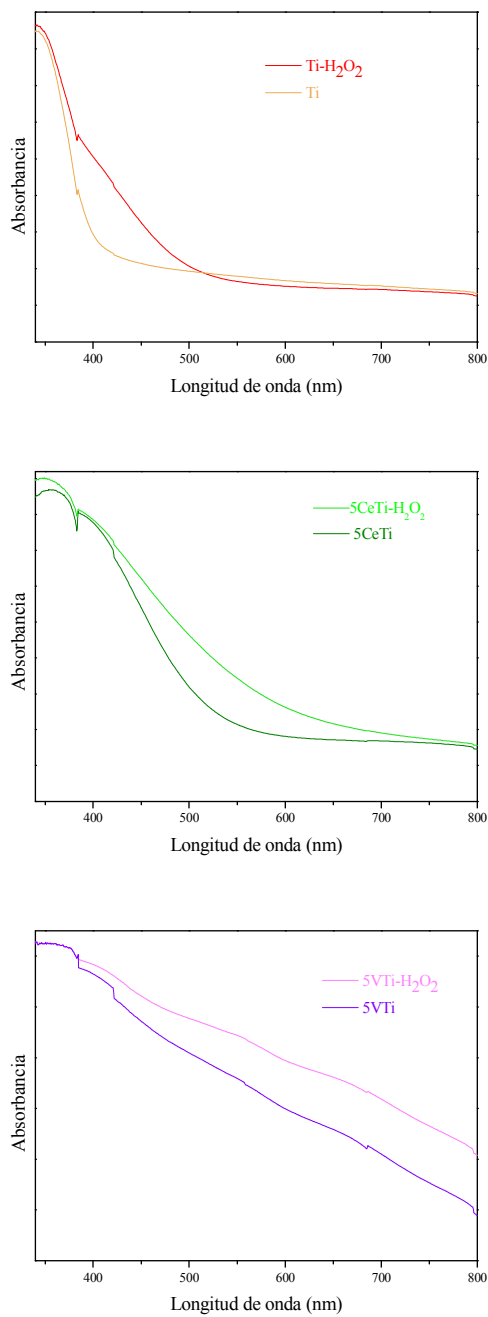


**Figura 5.6.** Fotografías tomadas a los distintos catalizadores, antes y después de estar en contacto con la solución del peróxido de hidrógeno.

Para identificar las especies presentes en la superficie, se realizó el espectro de reflectancia difusa (DRS) de los xerogeles secos antes y luego de haber estado en contacto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

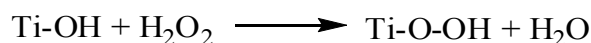
Como puede observarse en las **Figuras 5.7.**, los espectros de todos los xerogeles que estuvieron en contacto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mostraron un corrimiento batocrómico de la banda de absorción entre 400-455 nm. Este corrimiento se origina por transiciones  $\sigma\text{-}\sigma^*$  y  $\sigma\text{-}\pi$  de transferencia de carga de metal-ligando en complejos de peróxido de titanio<sup>122</sup>.

<sup>122</sup> D. Klissurski, K. Hadjiivanov, M. Kantcheva, L. Gyurova. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86, 2 (1990) 385-388.



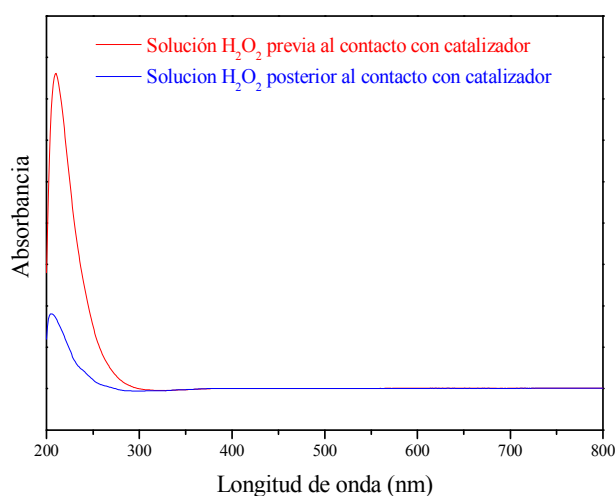
**Figura 5.7.** Espectros DRS de los catalizadores antes y después de estar en contacto con  $H_2O_2$ .

Ha sido publicado<sup>123</sup> que la coloración amarilla es resultado de la adsorción química del  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la  $\text{TiO}_2$ , causada por la formación de los grupos  $\text{Ti-O-O-H}$  en la superficie del material, aquella se representa por la siguiente ecuación:



En soluciones de bajo pH (rango entre 2-6), el  $\text{Ti}^{4+}$  reacciona con  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando un complejo de color amarillo<sup>124</sup>.

Por otra parte, se realizaron los espectros UV-visible de las soluciones líquidas obtenidas de la *experiencia 5.7*. Para todos los casos donde la solución estuvo en contacto con el catalizador, se observó una única banda correspondiente al oxidante entre 200 y 250nm **Figura 5.8**. La banda característica del complejo se encuentra entre 400-455 nm. A partir de este resultado se supone que el complejo  $\text{Ti-H}_2\text{O}_2$  no estaría presente en solución.



**Figura 5.8.** Espectro UV-visible de las soluciones antes y después estar en contacto con el catalizador.

<sup>123</sup>A.H. Boonstra, C. A. Mutsaers. *The Journal of Physical Chemistry* 79, 18 (1975) 1940-1943.

<sup>124</sup>A.I. Vogel, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis* J. Bassett, et al, Eds. 4th ed Longman, London, (1978)

#### 5.4. Mecanismo de la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ empleando catalizadores cerio-titanio y vanadio-titanio

Algunas sustancias pueden ser utilizadas para estudiar la generación de radicales en los procesos de oxidación avanzada. Estas sustancias, debido a sus estructuras químicas, son capaces de reaccionar a gran velocidad con las especies reactivas del oxígeno ( $k \approx 10^7-10^8 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), por lo que reciben el nombre de inhibidores de radicales<sup>125</sup>. La determinación de radicales hidroxilos generados, suele llevarse a cabo mediante el uso de alcoholes (ej. isopropanol y *t*-butanol). Los alcoholes sólo son degradados por los radicales oxidantes, y por ello actúan como inhibidores del radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ).

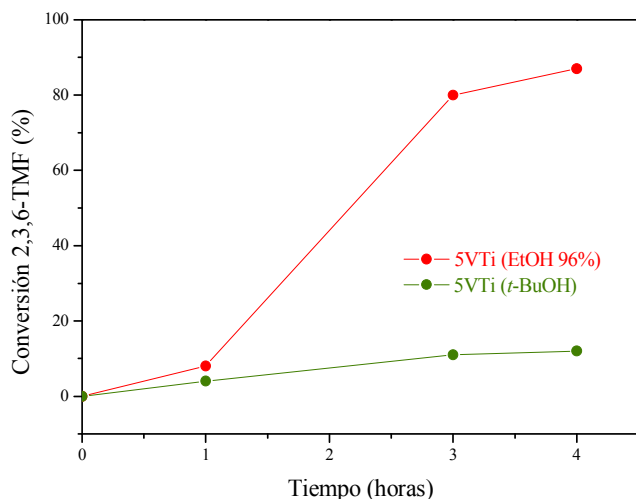
Con el fin de estudiar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF, se realizó un ensayo donde se usó como solvente de reacción *t*-butanol. El catalizador utilizado fue 5VTi. Se realizó el seguimiento de la reacción durante 4 horas.

Los resultados se muestran en la **Figura 5.9.**, donde se comparan con los obtenidos en la reacción de oxidación del 2,3,6-TMF usando etanol 96% como solvente. La conversión del 2,3,6-TMF a la 2,3,5-TMBQ es de 90% en este caso. Cuando se utilizó el inhibidor de radicales como solvente, se observó una conversión de 20%. Esto permite suponer que ocurre una oxidación homolítica. Lo mismo fue observado para la oxidación de 2,6-DMF (**sección 3.6.**).

---

<sup>125</sup> G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17(1988) 513-886.



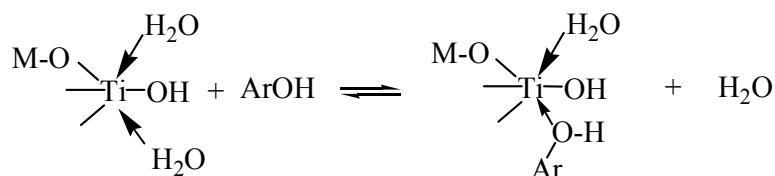


**Figura 5.9.** Oxidación del 2,3,6-TMF con 5VTi como catalizador. Efecto del inhibidor de radicales.

Estos resultados, junto con los obtenidos en la **sección 5.3.2**, permiten sugerir los siguientes pasos iniciales del mecanismo para la oxidación de alquilfenoles con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de un catalizador, cerio-titanio o vanadio-titanio. Un mecanismo de este tipo, también fue descrito para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .<sup>126</sup>

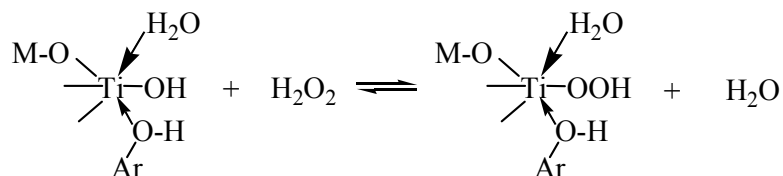
El mecanismo propuesto, comprende los siguientes pasos de reacción:

- 1) Quimisorción del sustrato



M= Ce ó V

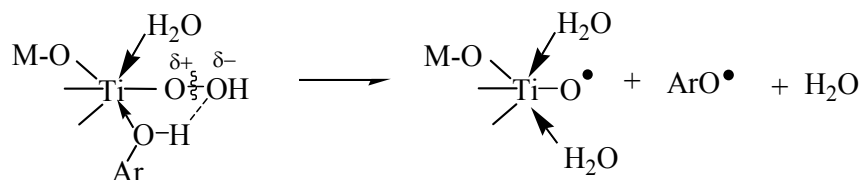
- 2) Formación del complejo hidroperoxo-titanio



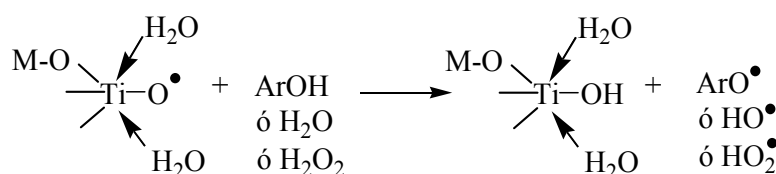
<sup>126</sup>O. V. Zalomaeva, N. N. Trukhan, I. D. Ivanchikova, A. A. Panchenko, E. Roduner, E. P. Talsi, A. B. Sorokin, V. A. Rogov, O. A. Kholdeeva. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (2007) 185–192.

La formación del este complejo se vería favorecida por la mayor acidez de los catalizadores 5VTi y 5CeTi.

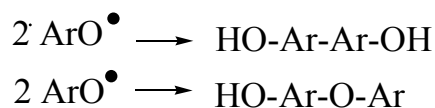
- 3) Transferencia de electrones que conduce a la formación de un radical fenoxilo



- 4) Regeneración del sitio catalítico



Las siguientes transformaciones de  $\text{ArO}^{\bullet}$  incluyen su recombinación que lleva a productos del acoplamiento C-O y C-C:

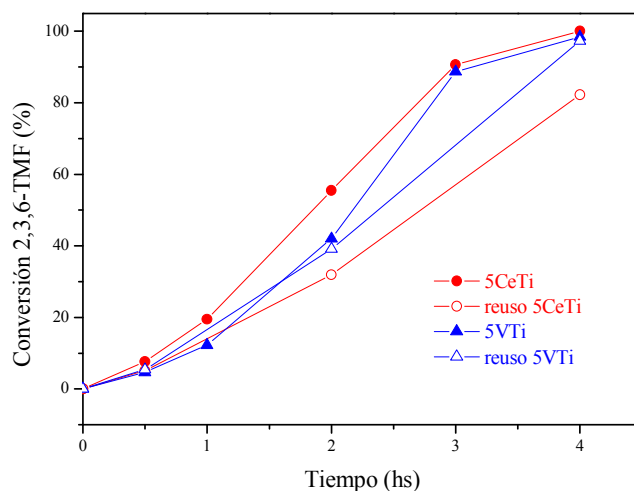


y la posterior oxidación dando lugar finalmente a la formación de la *p*-benzoquinona (BQ). La formación de quinonas se muestra en la **sección 3.6.**

## 5.5. Estabilidad de los catalizadores

Se procedió a estudiar la estabilidad de los catalizadores cerio-titanio y vanadio-titanio, ensayando los reusos de los mismos, en otro ciclo de reacción. Los resultados se presentan en la **Figura 5.10.** Se obtuvo una conversión superior al 80%, en ambos casos (reusos de 5CeTi y 5VTi).

Los valores de selectividad se mantuvieron constantes.

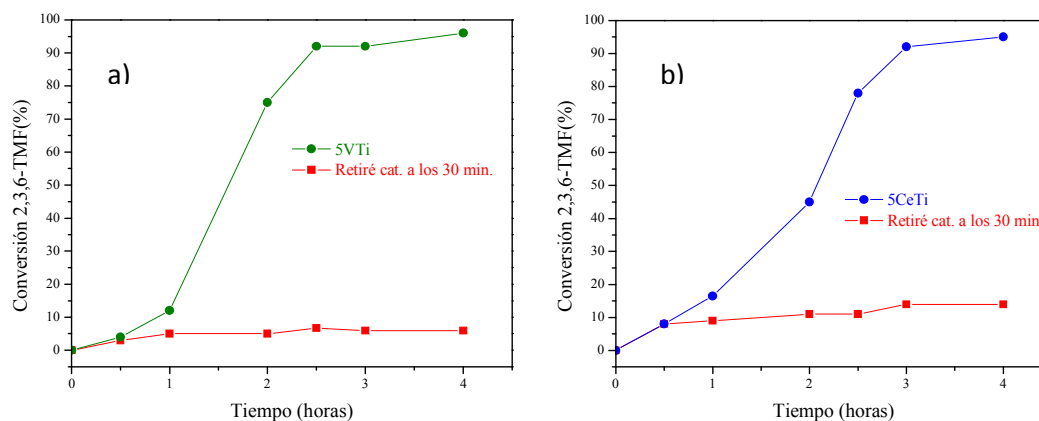


**Figura 5.10.** Oxidación del 2,3,6-TMF. Conversión en función del tiempo. Reuso de los catalizadores 5CeTi y 5VTi.

Se realizaron distintos ensayos, con el fin de estudiar el lavado del catalizador, dada la posibilidad de que alguno de los componentes del xerogel migre al medio de reacción.

*Experiencia 5.8:* Se colocaron en un tubo de reacción: 1 mmol de 2,3,6-TMF, 5 mL de etanol 96%, 0.071 g de catalizador (5CeTi ó 5VTi) y se adicionó 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% (p/v). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C.

Al transcurrir 30 minutos de comenzada la misma, se retiró el catalizador separándolo por centrifugación y filtrado. Se continuó monitoreando la reacción mediante CG, en ausencia del catalizador.



**Figura 5.11.** Oxidación del 2,3,6-TMF. Conversión en función del tiempo retirando catalizador a los 30 minutos de reacción, para a) 5VTi y b) 5CeTi.

Cuando el catalizador fue retirado a los 30 minutos, la conversión final sólo alcanzó un valor de 14 % para el catalizador de Ce y 6% para el que contiene V, **Figura 5.11.**, es decir, la reacción no continúa avanzando sin catalizador. Con estos resultados se comprobó la heterogeneidad de los materiales en el sistema en estudio. Que la reacción no haya continuado, sin la presencia del catalizador, indicaría que no hubo pérdida de fase activa a la solución ó que si hubo algún pasaje de especies metálicas a solución, éstas no sean activas en medio homogéneo<sup>127</sup>.

<sup>127</sup>R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt. *Accounts of Chemical Research* 31 (1998) 485-493.

## 5.6. Conclusiones

Se realizaron una serie de ensayos, utilizando el catalizador 5CeTi, mediante los cuales se encontró un tiempo óptimo de reacción entre 3 y 4 horas, para la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ, donde tanto la conversión, como la selectividad tienen valores entre 90 y 100 %.

Se evaluó satisfactoriamente la capacidad catalítica de los xerogeles 5VTi y 5CeTi en la síntesis de 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona, encontrando que a las 4 horas de reacción, la conversión es casi total, alrededor del 95% para ambos casos.

Los tres catalizadores (5CeTi, 5VTi y Ti) resultaron selectivos hacia el producto de interés. Los resultados muestran el carácter positivo del agregado de Ce ó V a la titania para su uso como catalizador en la oxidación del 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ.

Además, se comprobó la estabilidad de los mismos permitiendo su reuso, mostrando valores de conversión superiores a 80%.

Se observó que si bien el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está en exceso, la presencia de catalizador es indispensable para que la reacción ocurra. Queda evidenciada la necesidad de activación del peróxido de hidrógeno por el catalizador. Se propuso la formación de un complejo entre el TiO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la superficie del material.

El ensayo realizado usando un inhibidor de radicales como solvente, arrojó resultados que permiten suponer que el mecanismo de la reacción estudiada es radicalario.

Se evaluó la heterogeneidad del catalizador en el medio de reacción, separando el mismo luego de transcurridos 30 minutos. La reacción no continuó su avance. Esto permite suponer que no hubo *leaching* de fase activa.

# **CAPÍTULO 6**

## **TITANIA MODIFICADA CON HETEROPOLIÁCIDOS**

En este capítulo se propone el uso de heteropoliácidos (HPAs), en condiciones de reacción más benignas con el medioambiente. Por este motivo se buscan nuevos entornos (no homogéneos), para realizar las reacciones de oxidación practicadas en las experiencias anteriores, es decir, en medio heterogéneo, de modo de facilitar la separación y reuso del catalizador. De esta forma se busca cumplir con la mayoría de los principios de la Química Verde como se planteó en los objetivos generales y particulares de este trabajo de Tesis.

**A diferencia de lo estudiado previamente por nuestro grupo de investigación, donde catalizadores a base de HPAs se preparan por impregnación utilizando distintos métodos, en este trabajo de Tesis se propone la incorporación del HPA *in situ* durante la síntesis del soporte por sol-gel, para así lograr inmovilizarlo en la estructura del soporte y evitar que el HPA pase a solución, al utilizarlo como catalizador en solventes polares. Este tipo de inmovilización de los heteropolioxomolibdatos tipo Keggin,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (PMo) y  $PMo_{11}VO_{40}$  (VPMo), sobre titania, no ha sido reportada previamente en la literatura.**

## 6.1. Síntesis catalizadores

### 6.1.1. Heteropoliácidos inmovilizados en titania

Es importante remarcar, el efecto del pH sobre la estabilidad de la estructura de los heteropoliácidos, dado que por un proceso de alcalinización progresivo de la solución, cuando las condiciones de formación del hidróxido son satisfechas, se produce una transformación estructural. La estructura tipo Keggin se convierte en el anión lacunar, debido al cambio en la relación oxígeno/metal por la pérdida de algunos poliedros de la estructura original.

En particular, el  $H_3PMo_{12}O_{40}$  mantiene su estructura intacta a pH menor a 1.5, a valores de pH mayores, entre 1.5 y 2 se convierte rápida y reversiblemente en el anión lacunar.

Teniendo en cuenta ésto, los catalizadores se prepararon por el método sol-gel, siguiendo el esquema de síntesis descrito en el **ítem 2.1.4. del capítulo 2**, modificando a 1 el valor de pH e incorporando los heteropoliácidos (HPAs) en soluciones etanólicas, para obtener distintos porcentajes (5, 10, 15 y 30 % (p/p)) del HPA en la síntesis.

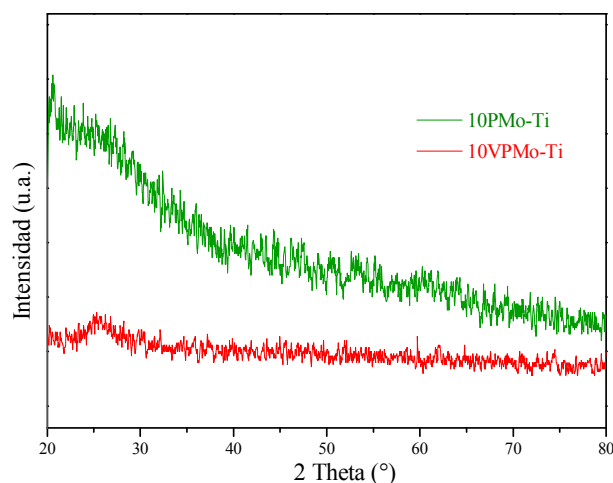
Lista de catalizadores sintetizados:

- 5PMo-Ti
- 10PMo-Ti
- 15PMo-Ti
- 30PMo-Ti
- 5VPMo-Ti
- 10VPMo-Ti
- 15VPMo-Ti
- 30VPMo-Ti
- Ti

## 6.2. Cambio de la naturaleza del heteropoliácido

Los catalizadores sólidos 10PMo-Ti y 10VPMo-Ti, se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas se presentan en la **Figura 6.1.** Se evidencia una baja cristalinidad en ambos. No aparecen señales de fases típicas de HPAs con estructura Keggin. Esto podría indicar que los compuestos inmovilizados se encuentran bien dispersos y no se han formado agregados con suficiente tamaño, como para exhibir picos de difracción intensos.





**Figura 6.1.** Diffractogramas de los xerogeles. Naturaleza del HPA.

En las **Figuras 6.2 y 6.3** se presentan los espectros de vibración de FT-IR de los catalizadores inmovilizados, comparados con el espectro correspondiente al soporte ( $\text{TiO}_2$  sintetizada a  $\text{pH}=1$ ) y al HPA másico. Esta espectroscopía permite examinar la interacción del HPA con el soporte.

El ácido fosfomolibdico (PMo) con estructura Keggin, presenta cuatro bandas características a:  $1064\text{ cm}^{-1}$  (P-Oa),  $962\text{ cm}^{-1}$  (Mo=Od),  $871\text{ cm}^{-1}$  (Mo-Ob-Mo),  $780\text{ cm}^{-1}$  (Mo-Oc-Mo), respectivamente<sup>128</sup>. Con el agregado de V, sustituyendo un Mo en la estructura primaria del oxoanión, las bandas correspondientes a P-O y Mo=O se corren a menores longitudes de onda (aproximadamente  $5\text{ cm}^{-1}$ ), debido a la pérdida de simetría de la estructura<sup>129</sup>.

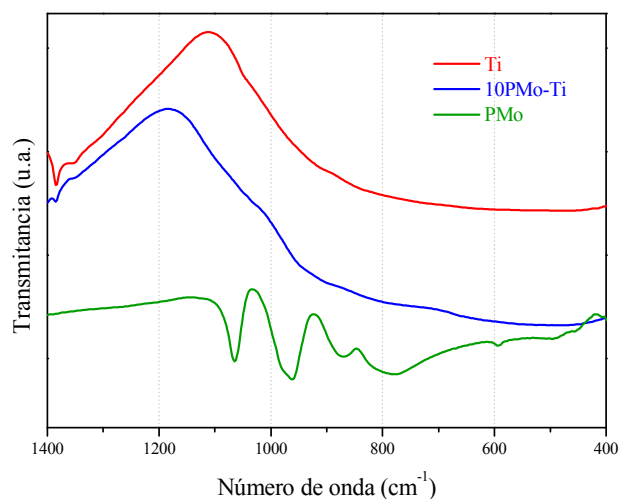
El espectro de FT-IR de la titania (Ti) exhibe que la banda de absorción de óxido de titanio se extiende sobre una amplia región con máximos en la zona  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , esta banda enmascara las bandas de los HPAs que se encuentran en esa región, para los catalizadores que contienen HPA inmovilizados en  $\text{TiO}_2$ .

Como resultado de la introducción de HPAs en formación de la titania por sol-gel, puede notarse la aparición de una banda superpuesta a la amplia banda de  $\text{TiO}_2$ . Puede observarse la aparición de un hombro en la zona de las bandas a  $1053$  y  $973\text{ cm}^{-1}$ , para

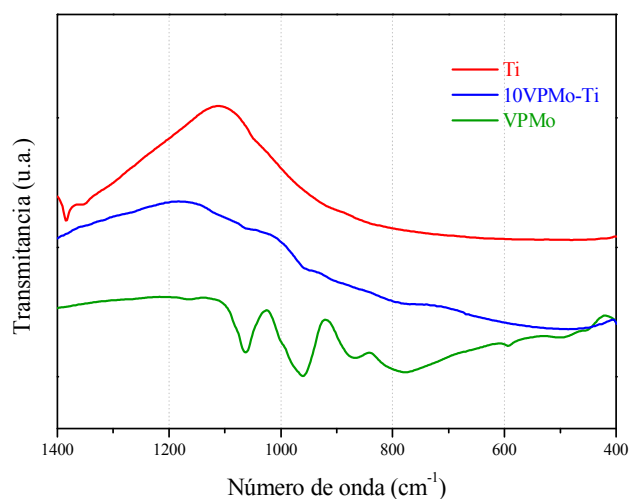
<sup>128</sup> L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco. *Applied Catalysis A: General* 256 (2003)125-139.

<sup>129</sup> N. Lingaiah. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 8294-8300.

PMo y entre  $1058$  y  $954\text{ cm}^{-1}$  para VPMo, que podría evidenciar la estabilidad de la estructura Keggin luego de la inmovilización.



**Figura 6.2.** Espectro FT-IR del xerogel 10PMo-Ti, comparado con el del soporte y el del HPA.



**Figura 6.3.** Espectros FT-IR de xerogel mixto 10VPMo-Ti, comparado con soporte y el HPA inmovilizado.

Para todas las muestras que contienen HPA sobre titanía, es posible distinguir una banda alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la elongación del grupo OH, debida a la

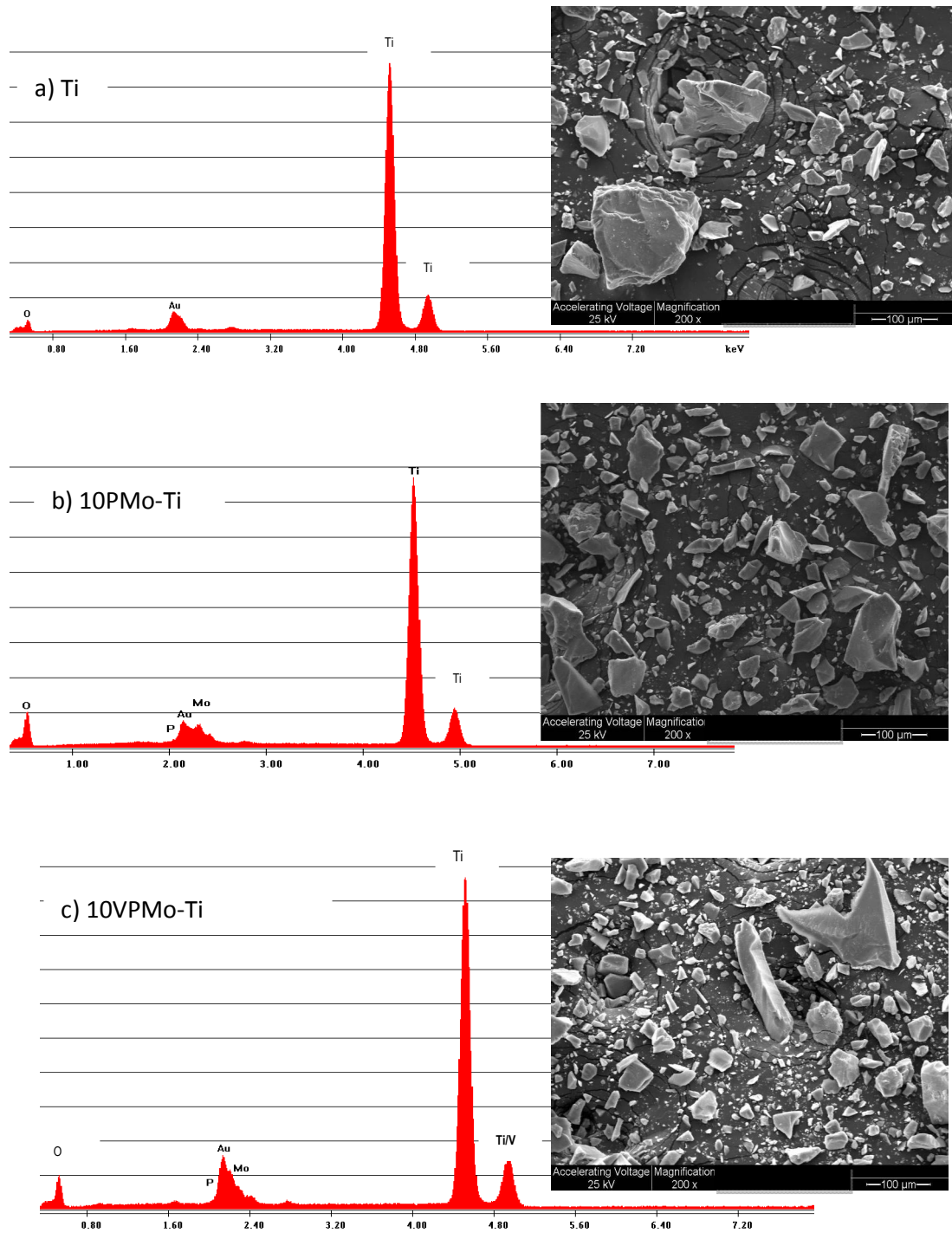
presencia de agua ocluida y grupos titanoles superficiales TiOH con puente hidrógeno. La presencia de la banda  $1633\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los grupos OH presentes.

Con estos últimos resultados podemos decir que la estructura Keggin no ha sido modificada. La aparición de hombro, y no una banda bien marcada, puede deberse al bajo contenido de HPA en la titania.

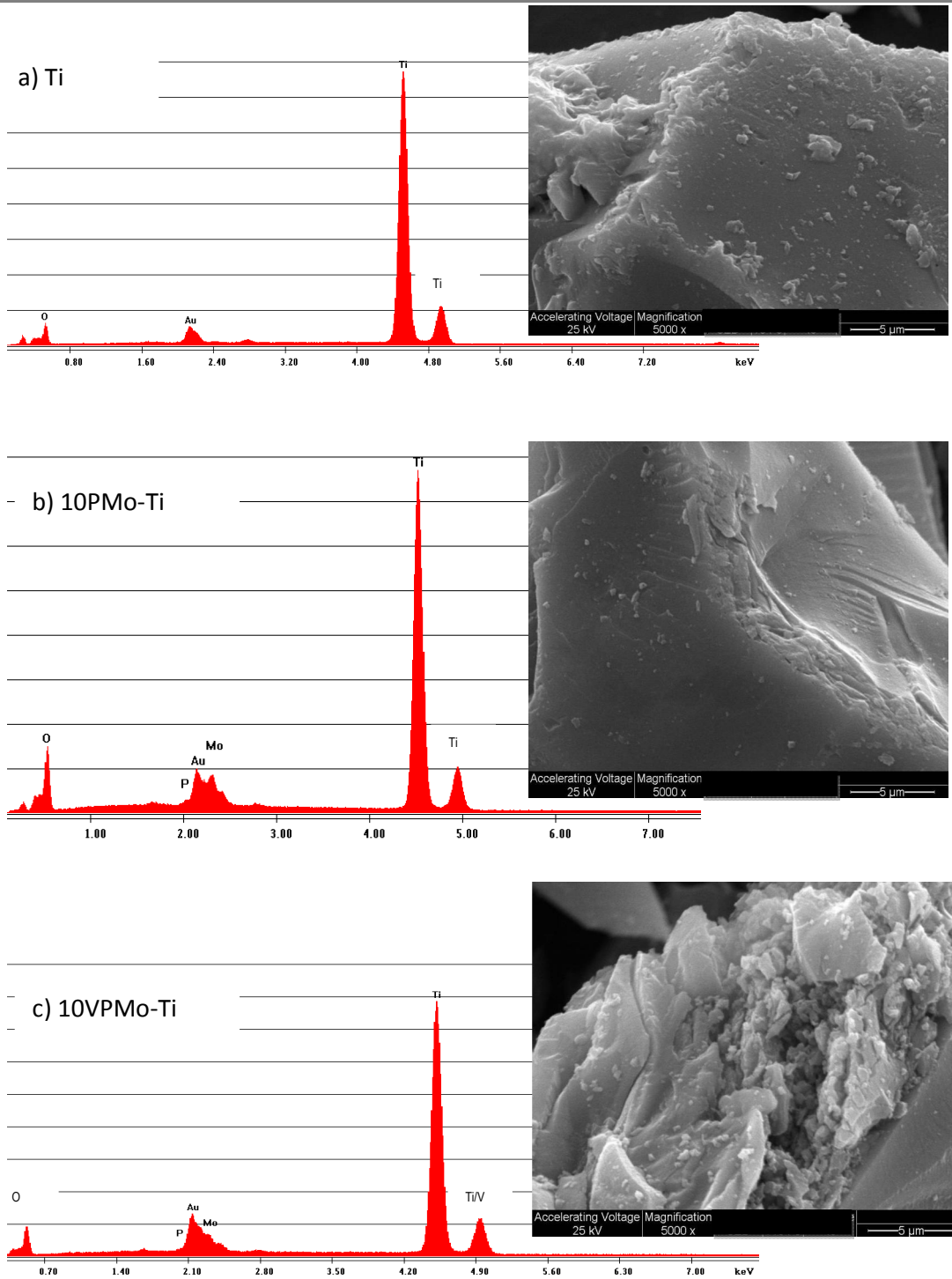
Se llevó a cabo el análisis de los catalizadores 10PMo-Ti, 10VPMo-Ti y de la titania (Ti) utilizada como soporte mediante SEM. En las **Figuras 6.4.y6.5**.se presentan las respectivas micrografías usando dos valores de magnificaciones para obtener un mejor detalle de las muestras. Se presentan junto a las mismas, los espectros EDAX correspondientes a cada muestra.

El escaneado de las distintas partículas con EDAX, permite confirmar la presencia del HPA, además arrojó valores que permiten decir que la distribución de la fase activa es homogénea en la titania.

Se puede describir una morfología angulosa y diversos tamaños para las partículas. La morfología de estos materiales es similar a la de la titania base, concluyéndose que la incorporación de los HPA durante la síntesis no genera cambios apreciables en la morfología de la misma.



**Figura 6.4.** Micrografías obtenidas por SEM (200X) y espectros EDAX de a) Ti, b) 10PMo-Ti y c) 10VPMo-Ti



**Figura 6.5.** Micrografías obtenidas por SEM. Magnificación de 5000X. Micrografías obtenidas por SEM (5000X) y espectros EDAX de a) Ti, b) 10PMo-Ti y c) 10VPMo-Ti

Cuando se usa una magnificación mayor (**Figura 6.5.**) se puede apreciar que las micrografías correspondientes a los catalizadores que contienen HPA, presentan partículas depositadas sobre la superficie un conjunto de aglomerados con la morfología de la titania másica y algunas escamas en éstos, que podrían representar al HPA incorporado en la estructura de la titania.

Complementando la caracterización de los xerogeles obtenidos se representan en la **Figura 6.6.** las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . Las mismas pueden ser clasificadas según Brunauer, Deming, Deming y Teller<sup>6</sup> como de tipo I, en la región de bajas presiones relativas ( $p/p_0$ ) y de tipo IV, en la región de valores más altos de  $p/p_0$  para 10PMo-Ti y 10VPMo-Ti.

Las isothermas tipo I son características de sólidos microporosos, que tienen superficies externas relativamente bajas. Por otra parte, uno de los rasgos característicos de las isothermas de tipo IV es la presencia de un ciclo de histéresis, que se asocia con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos.

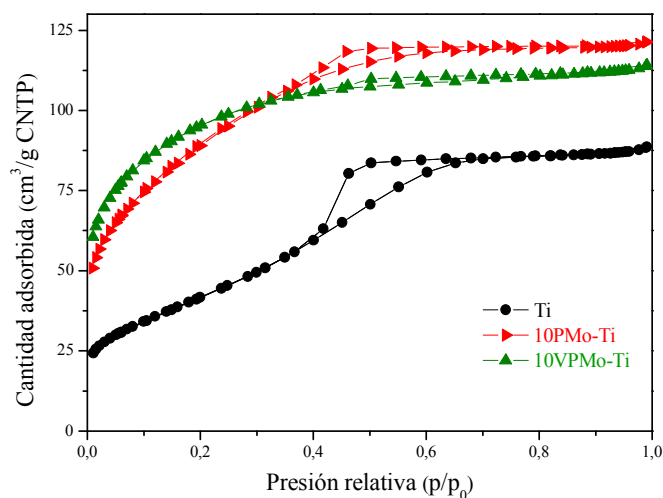
Las isothermas correspondientes a los xerogeles calcinados, 10PMo-Ti y 10VPMo-Ti, presentan ciclos de histéresis tipo H4, con las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales, característico de materiales porosos con poros estrechos, en forma de rendija y presencia de microporosidad.

En cambio para la titania, la isoterma es de tipo IV, característica de un sólido mesoporoso. Además presenta ciclo de histéresis tipo H2, con forma triangular y una rama de desorción vertical. Tal comportamiento se atribuye a efectos de conectividad porosa, resultando de la presencia de poros con bocas estrechas<sup>130</sup>.

La presencia de HPA en la Ti, lleva a la formación de microporos, obteniendo materiales micromesoporosos.

---

<sup>130</sup>K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniwska. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.



**Figura 6.6.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sobre los catalizadores. Efecto presencia de HPA. .

Mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se estimaron los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poros ( $V_P$ ) y diámetro medio de poro ( $\langle D_P \rangle$ ) de las muestras (**Tabla 6.I**).

Puede observarse que el agregado del HPA a la titania, conlleva al aumento de  $S_{BET}$  y  $V_P$ .

**Tabla 6.I.** Propiedades Texturales y MFA de catalizadores con distinta naturaleza de HPA y titania.

Catalizador	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\langle D_P \rangle$ (nm)	MFA
Ti	148	0.13	3.7	98
10PMo-Ti	317	0.19	2.4	184
10VPMo-Ti	340	0.18	2.1	227

Generalmente, se observa la disminución en el área superficial del soporte cuando se agrega el HPA por el método de impregnación, ya que los poros del soporte ocluyen al

HPA. Consecuentemente, el área superficial específica disminuye en estos casos debido a que los poros del soporte son ocupados por la fase activa o por la formación de aglomerados de la misma<sup>131</sup>. No se observa lo descrito al comparar las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados con las del soporte (**Tabla 6.I.**).

Resulta interesante que la introducción de HPA en la Ti produce un marcado aumento en la  $S_{BET}$  (superior al doble) y un leve aumento en el volumen de poro respecto a Ti preparada en las mismas condiciones (**Tabla 6.I.**). Esto podría deberse a que la formación de los poros se presenta posteriormente al agregado del HPA durante la síntesis del soporte. Este comportamiento podría atribuirse a que una pequeña adición del HPA, previene una fuerte compresión del esqueleto de la titania durante el secado del gel, y como resultado de esto, aumentan tanto la superficie, como el volumen de poro<sup>132</sup>.

Adicionalmente, en la **Figura 6.7.**, se presentan los espectros DRS de HPA máxicos y los inmovilizados en titania. El espectro de transferencia de carga de la mayoría de los polioxoaniones no reducidos aparece en la región comprendida entre 200 y 500 nm. El mismo consiste de bandas de transferencia de carga que se corresponden a transferencias electrónicas del enlace oxígeno-metal<sup>133</sup>.

Los espectros DRS para la  $TiO_2$ , de acuerdo a literatura, presentan una banda en el rango entre 200 y 240 nm atribuida a una transferencia de carga de los sitios aislados de titanio tetraédrico entre el  $O^{2-}$  y átomos centrales de  $Ti^{4+}$ , mientras que para Ti octaédrico la banda aparece alrededor de 260-330 nm<sup>134</sup>. Así tendríamos  $Ti^{4+}$  en coordinación octaédrica en todas las muestras.

Si bien la banda de absorción correspondiente a los polioxoaniones se encuentra parcialmente superpuesta con la correspondiente al soporte  $TiO_2$ , se observa en los espectros de los catalizadores con HPA inmovilizados, que la banda se extiende más allá de 400 nm, lo que sugiere la presencia de  $PMO_{12}O_{40}^{-3}$  no degradado, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía<sup>135</sup>. Una banda suficientemente prolongada sugiere la presencia

<sup>131</sup> A. Popa, V. Sasca, M. Stefanesc, E.E. Kis, R. Marinkovic-Neducin. *Journal of the Serbian Chemical Society* 71 (2006) 235-249.

<sup>132</sup> S.V. Khalameida, V.V. Sydorhuk, J. Skubiszewska, R. Lebeda, V.A. Zazhigalov. *Glass Physics and Chemistry* 40 (2014) 8-15.

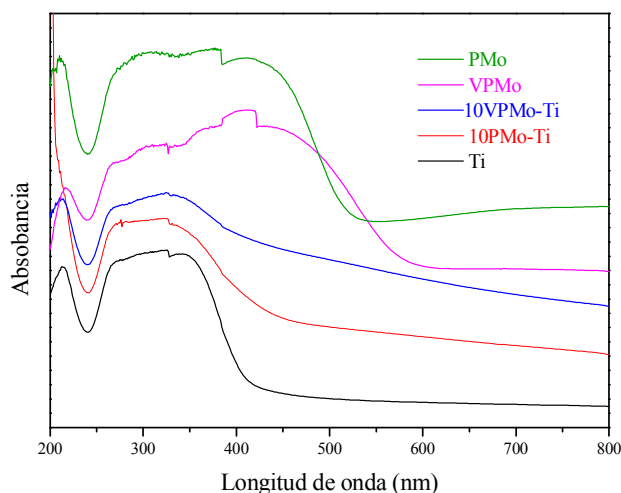
<sup>133</sup> M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure. *Journal of Catalysis* 119 (1989) 400-410.

<sup>134</sup> H. Nur, N.Y. Hau, I.I. Mison, H. Hamdan, M.N.M. Muhid. *Materials Letters* 60 (2006) 2274-2277.

<sup>135</sup> A. Concellón, P. Vazquez, M. Blanco, C. Cáceres. *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998) 256-267.



de una estructura de Keggin intacta. Este comportamiento descrito, es más notable para el xerogel que contiene VPMo.



**Figura 6.7.** Espectros DRS de los HPAs máscicos e inmovilizados en titania

Con el fin de estudiar la actividad y selectividad de los catalizadores que contienen HPAs inmovilizados sobre titania, se evaluaron los catalizadores que contienen un 10% de PMo ó VPMo, en la reacción de oxidación del 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF) hacia la 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5-TMBQ). La reacción se llevó a cabo durante 4 horas.

En la **Figura 6.8**.se representan los valores de conversión en función del tiempo para los diferentes catalizadores preparados.

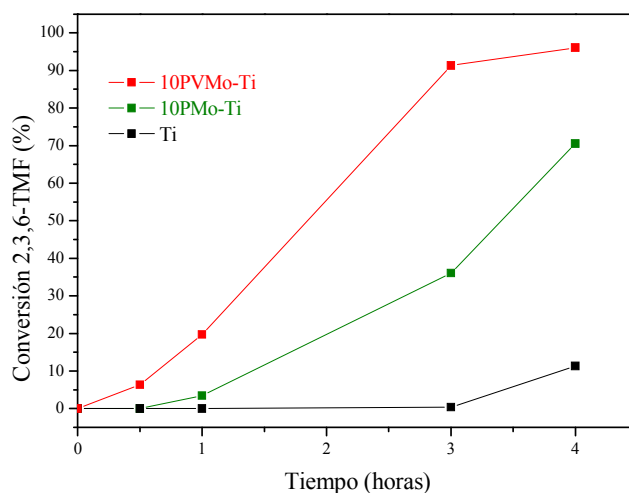
El catalizador 10VPMoP-Ti fue el más activo con valores de conversión mayores a 90 % luego de 3 horas de reacción. El cambio en la naturaleza del HPA inmovilizado en el xerogel, 10PMo-Ti, conduce a un valor de conversión menor, 70%, luego de 4 horas para la reacción en estudio.

Esto podría ser explicado teniendo en cuenta que con el reemplazo de vanadio por molibdeno en la estructura Keggin, aumenta el potencial de reducción, mostrando el mayor carácter oxidante de los heteropoliácidos que contienen este elemento  $VPMo > PMo$ <sup>136</sup>, y la influencia del aumento en la acidez de VPMo respecto PMo<sup>51</sup>.

<sup>136</sup> S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard., B. Su., C. Rabia, E.M. Gaigneaux. *Microporous and Mesoporous Materials* 154 (2012)153-163.

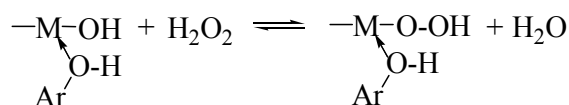
La conversión para Ti sólo alcanzó una conversión del 10%. Queda evidenciado así, el aumento de la actividad catalítica al inmovilizar los HPAs en la titania respecto a Ti.

El orden de actividad presentado, se corresponde además con las propiedades texturales y la acidez de los xerogels (**Tabla 6.I.**).



**Figura 6.8.** Oxidación del 2,3,6-TMF. Efecto de la naturaleza del HPA.

Se propone un mecanismo de acuerdo a lo reportado en la bibliografía<sup>137</sup>. La formación de una especie peroxometálica entre el metal y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por lo general implica elementos de transición con configuración d<sub>0</sub>, tales como, V<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, y Ti<sup>4+</sup> (**Esquema 6.1.**).



**Esquema 6.1.** Formación de la especie peroxometálica, donde M=V, Mo ó Ti.

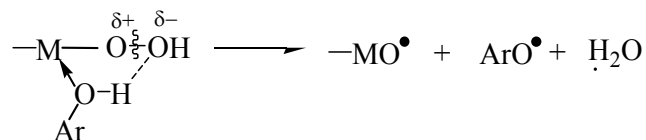
La vía peroxometálica no implica ningún cambio en el estado de oxidación del metal, es decir, el metal actúa como un ácido de Lewis. Además, se debe enfatizar que la

<sup>137</sup> I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 175–187.

mayoría de los metales que catalizan los procesos de transferencia de oxígeno, a través la vía peroxometálica, también son capaces de catalizar el proceso de transferencia de un electrón con peróxidos<sup>138</sup>.

Se realizó un ensayo donde se usó como solvente de reacción *t*-butanol, que es un inhibidor de radicales libres, en la reacción de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ. El catalizador utilizado fue 10VPMo-Ti. Se realizó el seguimiento de la reacción por 4 horas. Siendo 98% la conversión para la reacción cuando no se usa inhibidor de radicales, y apenas un 10% cuando se utilizó el inhibidor de radicales libres como solvente. Este resultado permite suponer que el mecanismo corresponde a una oxidación homolítica. Este resultado se observó también en el caso de la oxidación del 2,6-DMF y 2,3,6-TMF cuando se utilizaron como catalizadores los xerogeles cerio-titanio y vanadio-titanio, descrito en las **Secciones 3.6. y 5.4.**

Se propone entonces un posible mecanismo homolítico a partir de un compuesto peroxometálico:



**Esquema 6.2.** Mecanismo homolítico propuesto.

Dada la diferencia de actividad entre los xerogeles que contienen HPA-TiO<sub>2</sub> y la TiO<sub>2</sub>, puede suponerse, que tanto V como Mo podrían ser los metales que forman la especie peroxometálica.

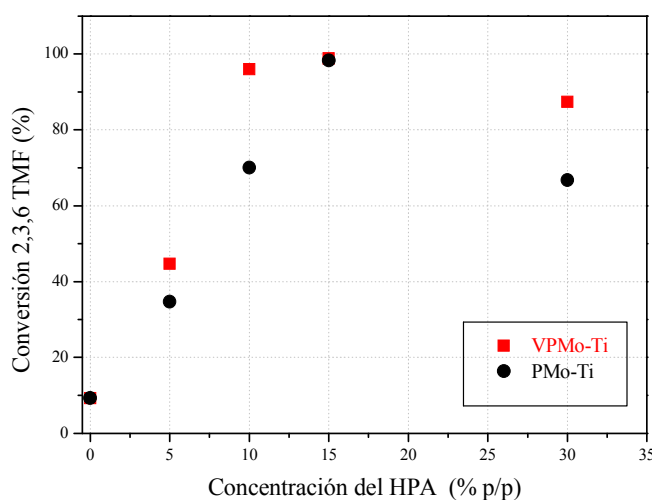
Por otro lado, la selectividad hacia la 2,3,5-TMBQ fue de 100 % tanto para 10VPMo-Ti, como para 10PMo-Ti.

<sup>138</sup> R. A. Sheldon. *Topics in Current Chemistry* 164 (1993) 21-43.

### 6.3. Efecto del cambio de concentración del heteropoliácido

Con el propósito de evaluar el efecto del contenido de los HPA en la performance del xerogel como catalizador, se llevó a cabo la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF con los catalizadores que contienen 0, 5, 15 y 30% (p/p) de los HPAs (PMo y VPMo) en TiO<sub>2</sub>, preparados a pH=1 y calcinados a 200°C, por cuatro horas.

Se puede apreciar en el **Figura 6.9** la relación entre el contenido del HPA en el catalizador y los valores de conversión del 2,3,6-TMF alcanzados. Con el agregado del HPA en el xerogel, la conversión del 2,3,6-TMF aumenta, alcanzando el valor máximo cuando la concentración de HPA es de 15% (p/p). A partir de ésta y concentraciones menores, el valor de la conversión disminuye.



**Figura 6.9.** Conversión de 2,3,6-TMF al cabo de 4 horas en función del % (p/p) HPA

Se encontró así un valor de concentración de HPA óptimo para la reacción en estudio, el cual resulta independiente de la naturaleza del HPA. Al utilizar 15PMo-Ti y 15 VPMo-Ti se alcanza un valor de conversión de 98 %. Esto se podría explicar por la menor dispersión del HPA (fase activa) a medida que aumenta el contenido del mismo a valores mayores del 15%. Esto puede observarse en los valores de  $S_{BET}$  en la **Figura 6.5**.

Para los xerogeles que contienen 5, 10 y 30% de VPMo, se ve un marcado incremento en la actividad catalítica respecto a los que contienen PMo.

El VPMo muestra características catalíticas únicas para la oxidación gracias a su carácter bifuncional, que surge debido a la naturaleza redox de vanadio y el carácter oxidante/ácido del ácido fosfomolibdico. Si bien para una concentración del 15% (p/p) de HPA inmovilizado en la Ti, ambos xerogeles mostraron una actividad similar. Lo antes mencionado podría explicar el mejor comportamiento de los xerogeles que contienen dicho HPA.

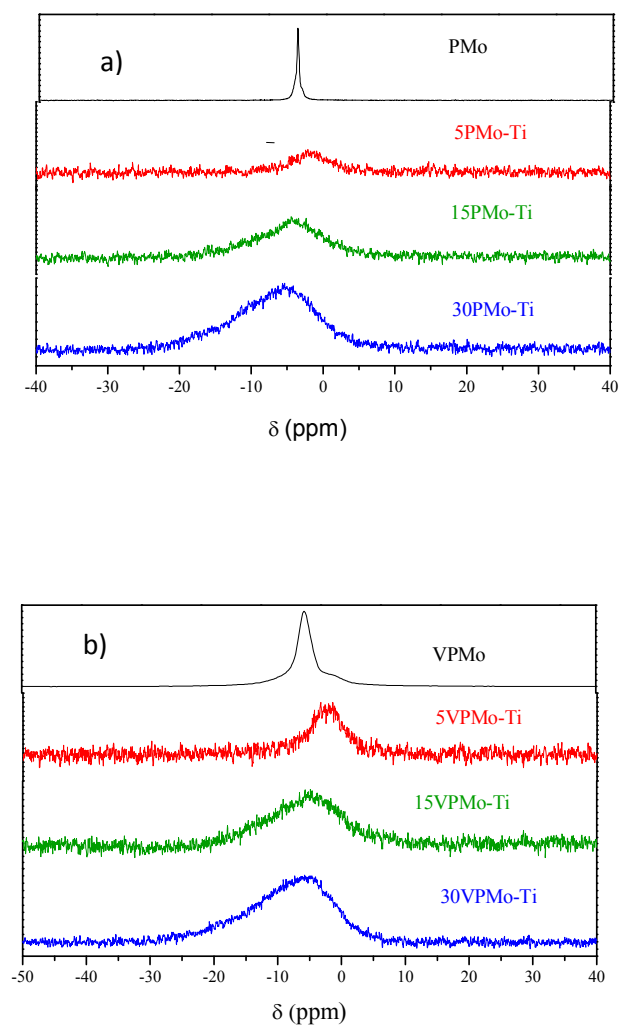
La **Figura 6.10** muestra los espectros  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN de los HPA másicos e inmovilizados en  $\text{TiO}_2$ . El espectro correspondiente al PMo muestra un desplazamiento químico intenso a -3.8 ppm. El VPMo exhibe una señal intensa a -4 ppm. Esta señal, en ambos casos, se atribuye al grupo P-OH de la unidad de Keggin asociado con fosfomolibdato, de acuerdo con datos de la literatura<sup>139</sup>.

El desplazamiento químico a campo bajo y el ensanchamiento de línea observada, comparadas con los HPA, PMo (-3.8 ppm) y VPMo (-4 ppm), podría atribuirse a la interacción entre el polianión Keggin y la titania. La presencia de un único pico que aparece para los xerogeles con HPAs inmovilizados en  $\text{TiO}_2$ , indica que la estructura Keggin permanece intacta<sup>140</sup>. Un comportamiento similar ha sido observado por Fuchs *et al.*<sup>141</sup> para el sistema  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (TPA)- $\text{TiO}_2$ .

<sup>139</sup> S.V. Mayani, V.J. Mayani, S.W. Kim. *Materials Letters* 111 (2013) 112-115.

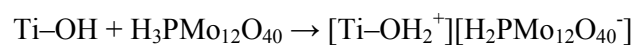
<sup>140</sup> S. Rana, S. Mallick, K. M. Parida. *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 397-404.

<sup>141</sup> V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio. *Journal of Colloid and Interface Science* 327 (2008) 403-411.



**Figura 6.10.** Espectros  $^{31}\text{P}$  MAS-RMN de los xerogeles a)PMo-Ti y b) VPMo-Ti.

La interacción entre Ti y el HPA, puede suponerse que es de tipo electrostática, debido a la transferencia de protones a Ti-OH, de acuerdo a:



Teniendo en cuenta el reporte realizado por Lefebvre<sup>142</sup>, para el caso del sistema TPA-SiO<sub>2</sub>, se puede asumir que la eliminación de agua de la especie [Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>] durante el tratamiento térmico, podría involucrar un contacto directo del polianión con el óxido de titanio. Sin embargo, la adsorción no podría incluso ser puramente electrostática debido a que pueden existir además, las interacciones de tipo enlace de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de las especies HPA y los grupos hidroxilo de la matriz del óxido de titanio.

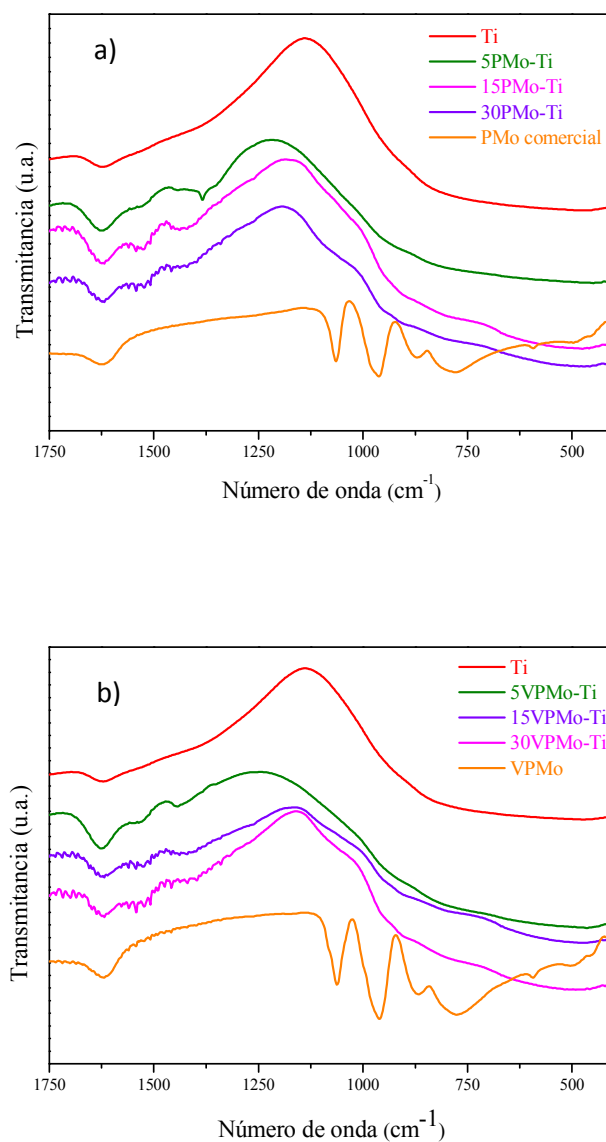
Los espectros FTIR de los sólidos con distinto contenido en PMo y VPMo se presentan en la **Figura 6.11.**, a) y b) respectivamente.

Con el aumento del contenido de HPA, se puede observar la aparición de un hombro entre 950 y 1100 cm<sup>-1</sup>, que puede atribuirse a las bandas correspondientes a P-Oa y Mo-Ot, de la estructura Keggin.

Además se distinguen dos bandas a 1434 y 1525 cm<sup>-1</sup>, que solo están presentes en los catalizadores que contienen HPAs, estas bandas probablemente se originan por la interacción Ti-HPA.

---

<sup>142</sup> F. Lefebvre. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1992) 756-757.

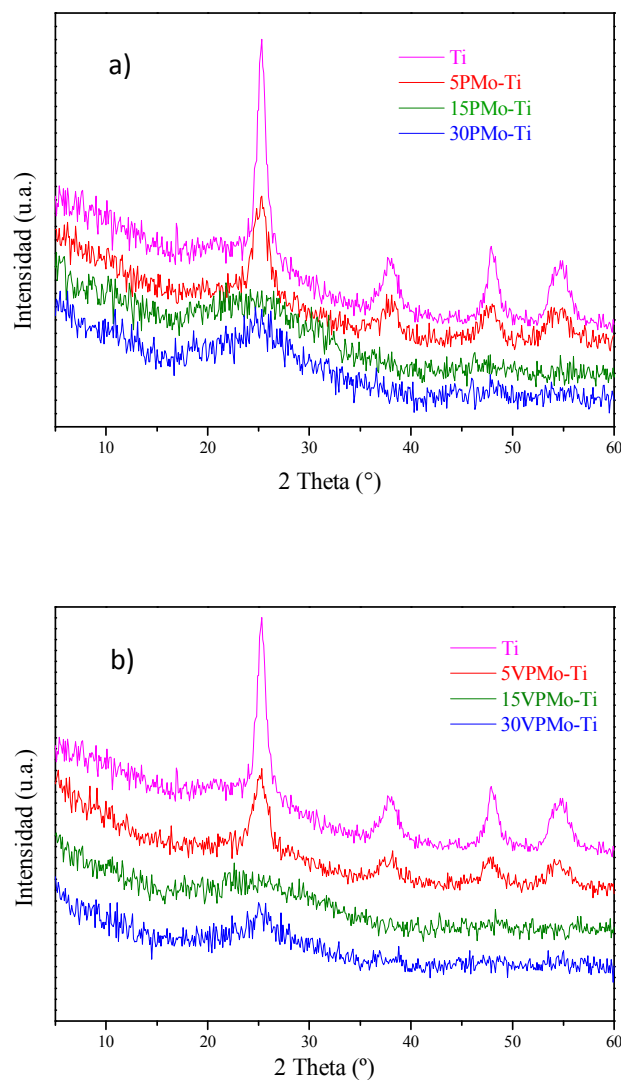


**Figura 6.11.** Espectros FT-IR para sólidos con distinta concentración de a)PMo, b) VPMo en titania.

En los difractogramas de los xerogeles con distintas concentraciones de HPA, (**Figura 6.12.**) puede apreciarse que los sólidos que contienen 5% (p/p) del HPA presentan un grado similar de cristalinidad al de TiO<sub>2</sub>. Las muestras Ti, 5PMo-Ti y 5VPMo-Ti conducen a diagramas característicos de sólidos cristalinos mostrando la presencia de la



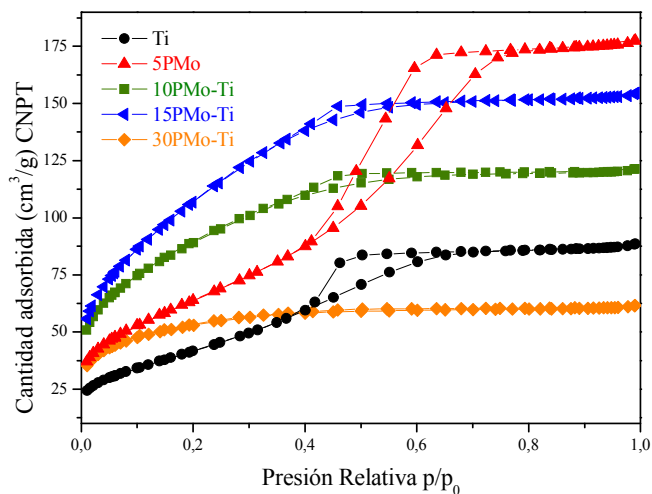
fase anatasa como especie principal. Se identifican claramente, los siguientes picos principales con valores de ángulo de difracción de  $2\theta = 25.3^\circ, 37.902^\circ, 48.102^\circ, 54.202^\circ$ .



**Figura 6.12.** Difractogramas de los xerogeles mixtos con distinto contenido de HPA. a) PMo b) VPMo sobre la titania.

Para los sólidos que contienen 15 y 30% (p/p) de HPA se pueden ver difractogramas característicos de materiales amorfos. Si bien en el correspondiente a 30% parecería insinuarse la presencia del pico de la fase anatasa.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para todas las muestras con distinta concentración de HPA, tanto para PMo, como para VPMo, son características de sólidos micromesoporosos. (**Figura 6.13.**)

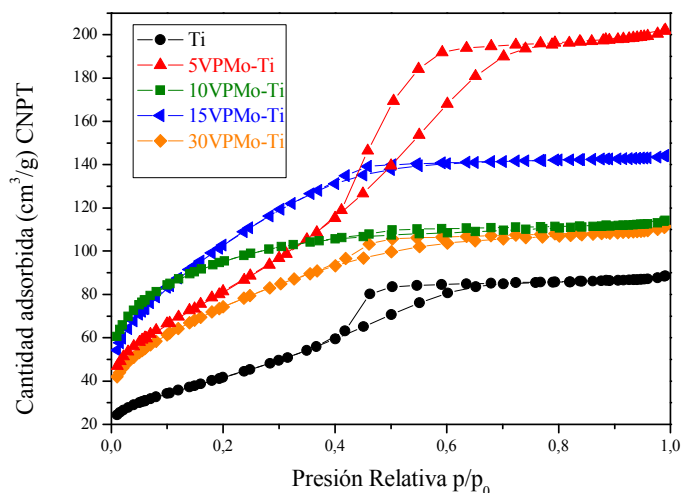


**Figura 6.13.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Efecto de la concentración de PMo

Puede notarse en las isothermas que la adición de distintas cantidades del HPA a la titania, influye en las características del poro. Ti presenta ciclo de histeresis tipo H2, éste comportamiento se atribuye a efectos de conectividad porosa, resultando de la presencia de poros con bocas estrechas.

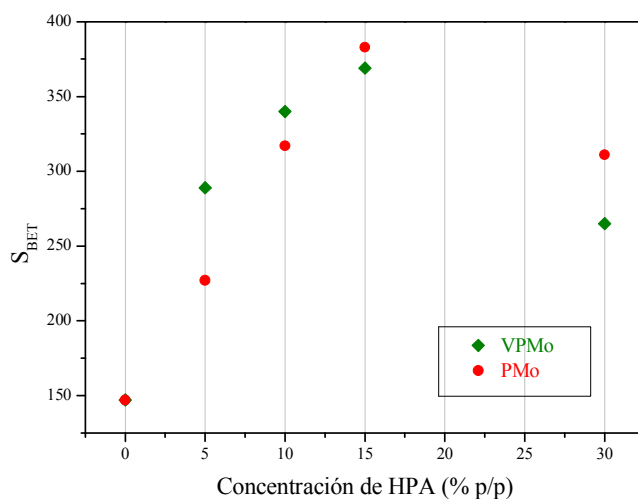
Con el agregado del PMo el ciclo de histeresis presenta cambios en su forma, como puede apreciarse en la **Figura 6.13.**, para los xerogeles que contienen 10, 15 y 30% (p/p), con una tendencia a ciclos de histeresis tipo H4, con ramas de adsorción-desorción casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija. Para el xerogel que contiene 5% (p/p) de PMo, puede observarse una isoterma con características similares a la isoterma correspondiente a la Ti, presentando un ciclo de histeresis tipo H2.

Para el caso de los catalizadores que contienen VPMo, las isothermas muestran las mismas características que las correspondientes a sus análogos que contienen PMo, como puede observarse en la **Figura 6.14.**



**Figura 6.14.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Efecto de la concentración de VPMo.

Mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se estimaron los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ). Puede observarse en la **Figura 6.15.**, que los catalizadores que presentan mejor actividad catalítica, 15VPMo-Ti y 15PMo-Ti, son los que tienen valores de  $S_{BET}$  más altos.

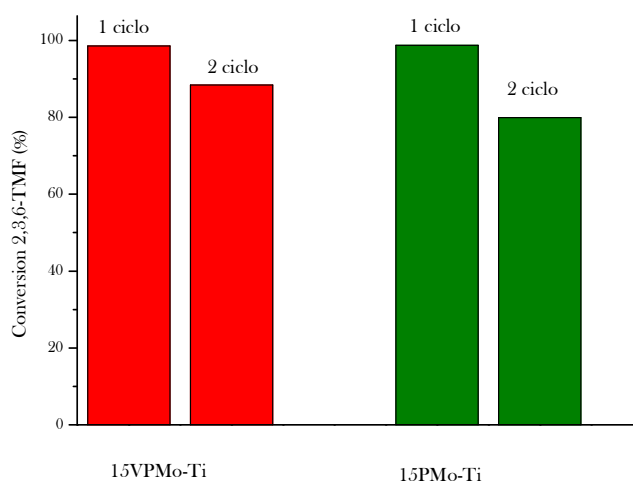


**Figura 6.15.** Valores de área superficial BET en función del contenido de HPA

## 6.4. Reuso de los catalizadores

Uno de los puntos importantes en catálisis heterogénea consiste en el reuso de los catalizadores. Se llevó a cabo la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ, en las condiciones descritas previamente. Los sólidos 15PMo-Ti y 15VPMo-Ti usados como catalizadores fueron aislados de la mezcla de reacción por centrifugación, posterior lavado con etanol y secado final. Luego fueron reusados monitoreando el avance de la reacción a distintos tiempos hasta completar las 4 horas.

En la **Figura 6.16**.se muestran los resultados del reuso de los catalizadores.



**Figura 6.16.** Reusos de los catalizadores 15VPMo-Ti y 15PMo-Ti

En los gráficos puede observarse, que cuando se reutilizan los catalizadores, la conversión a la 2,3,5-TMBQ disminuye entre 10 y 15% para ambos catalizadores.

## 6.5. Heterogeneidad del catalizador

Con el objeto de comprobar la heterogeneidad del catalizador en el medio de reacción, se seleccionó 15VPMo, se realizaron diferentes ensayos, a saber:

*Experiencia 6.1.:* Transcurridos 30 minutos de reacción, se separó el catalizador 15VPMo-Ti del medio de reacción, mediante centrifugación y posterior filtrado. Seguido a esto, se

continuó con la reacción sin la presencia del catalizador, y se prosiguió midiendo la concentración del 2,3,6-TMF.

Los resultados se encuentran graficados en la **Figura 6.17.**, donde se puede observar que la concentración del 2,3,6-TMF prácticamente no varía desde los 30 min hasta las 4 horas de reacción. Comparando estos resultados con la curva correspondiente a 15VPMo-Ti, puede apreciarse que en ese mismo rango de tiempo de reacción, la concentración del 2,3,6-TMF varía considerablemente en presencia del catalizador.

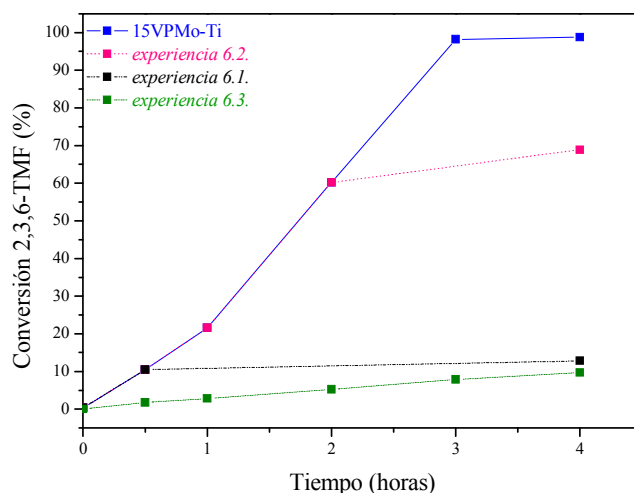
*Experiencia 6.2:* Transcurridas las 2 horas de reacción, se separó el catalizador 15VPMo-Ti del medio de reacción, mediante centrifugación y posterior filtrado. Seguido a esto, se continuó con la reacción sin la presencia del catalizador, y se prosiguió midiendo la concentración del 2,3,6-TMF.

Los resultados se encuentran graficados en la **Figura 6.17.**, donde se puede observar que la concentración del 2,3,6-TMF prácticamente no varía desde las 2 hasta las 4 horas de reacción.

*Experiencia 6.3:* se dejó en contacto el catalizador 15VPMo-Ti con el medio de reacción por 4 horas sin la presencia del sustrato, 2,3,6-TMF. A continuación se separó el catalizador 15VPMo-Ti del medio de reacción, mediante centrifugación y posterior filtrado. Seguido a esto, se agregó el sustrato al medio de reacción y se dejó reaccionar por 4 horas.

Los resultados se encuentran graficados en la **Figura 6.17.**, donde se puede observar que la concentración del 2,3,6-TMF prácticamente no varía durante las 4 horas de reacción.

Los resultados de las *experiencias 6.1, 6.2 y 6.3.* indicarían que no hubo solubilización del componente activo del catalizador en el medio de reacción.



**Figura 6.17.** Conversión 2,3,6-TMF en función del tiempo. Ensayos de heterogeneidad.

Estos ensayos demuestran que utilizando el método de sol-gel para preparar los catalizadores HPA-Titanía, se logra una interacción adecuada entre los componentes para que los mismos resulten altamente activos y selectivos en la oxidación de 2,3,6-TMF a la 2,3,5-TMBQ.

## 6.6. Eficiencia Xerogel/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

*Experiencia 6.4:* Cuando la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF se lleva a cabo sin la presencia del catalizador, se obtiene una conversión de sólo 5% en 4 horas de reacción, lo que demuestra la necesidad de la presencia de un catalizador para la activación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Experiencia 6.5:* Se llevó a cabo la reacción de oxidación de 2,3,6-TMF, sin la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para la *experiencia 6.5* no se observó conversión de 2,3,6-TMF a la 2,3,5-TMBQ. Para la *experiencia 6.4* la conversión solo fue de 5%, estos resultados, demuestran la importancia de la presencia tanto del catalizador, como del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 6.7. Conclusiones

En este capítulo, se lograron preparar por el método sol-gel, sólidos a base de titania con HPA inmovilizados. Se utilizaron los siguientes heteropolioxomolibdatos con estructura Keggin:  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (PMo) y  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  (VPMo).

Se plantea la inmovilización, en la cual los HPAs se incorporan durante la síntesis sol-gel del soporte, para lograr así atraparlos en la estructura del soporte y evitar que el heteropolioxomolibdato pase a solución, al utilizarlos como catalizadores en oxidaciones en fase líquida con solventes polares.

Los mismos fueron caracterizados mediante distintas técnicas como sólidos micromesoporosos. Se detectó la presencia de los HPAs con estructura Keggin, mediante FTIR, DRS y se confirmó por  $^{31}P$ -RMN.

Los materiales preparados se evaluaron como catalizadores en la reacción de oxidación del 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF) hacia la 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5-TMBQ). Se comprobó la importancia de la presencia tanto del catalizador, como del  $H_2O_2$  en el sistema, para que ocurra la conversión del 2,3,6-TMF a la 2,3,5-TMBQ.

Se estudiaron los efectos de la naturaleza del HPA, y se propuso un posible mecanismo de la reacción mediante la formación de una especie peroxometálica. El soporte Ti-pH1 no presenta buena actividad, por lo que la actividad catalítica del xerogel, estaría dada por el HPA inmovilizado en el mismo.

Se llevaron a cabo estudios con xerogeles con distintas concentraciones de HPA y se evaluó la capacidad catalítica de los mismos en la oxidación en fase líquida de 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ. A su vez se comparó su comportamiento como catalizadores, con el soporte Ti, demostrando el carácter positivo del agregado de HPA al óxido de titanio.

En todos los casos los valores de tiempo de reacción fueron de 4 horas para alcanzar conversión total de 2,3,6-TMF. Se alcanzaron conversiones de 2,3,6-TMF de 98% y selectividad hacia 2,3,5-TMBQ cercanos a 100 % .

Se propone un posible mecanismo homolítico a partir de un compuesto peroxometálico entre el V, Mo ó Ti y el  $H_2O_2$ .

Los catalizadores que mostraron mejor comportamiento son los que contienen 15% de PMo y VPMo, puesto que mostraron la mayor dispersión del HPA, mayor superficie específica y acidez.

El reuso de los catalizadores, mostró que los mismos presentan muy buena actividad en su 2do ciclo.

Finalmente, se estudió la heterogeneidad de los catalizadores, realizando diferentes ensayos. Los resultados muestran que no hubo solubilización de ningún componente activo del catalizador en el medio de reacción durante el tiempo evaluado



# **CAPÍTULO 7**

## **CONCLUSIONES FINALES**

## 7.1. Conclusiones Finales

En este trabajo de tesis se planteó como objetivo principal, el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos a base de óxidos mixtos y heteropolicompuestos, para utilizarlos en reacciones de oxidación de compuestos fenólicos en fase líquida, empleando condiciones de reacción sustentables, usando un oxidante limpio, solvente benignos y bajo consumo energético. A su vez aplicar dichos materiales para la producción de productos químicos de alto valor agregado, como son las quinonas con relevante actividad biológica.

Teniendo en cuenta los objetivos específicos planteados en el comienzo de la presentación de este trabajo de tesis y considerando los resultados experimentales, la discusión y conclusiones expuestas en cada capítulo, a continuación se expresan las conclusiones finales de este Trabajo de Tesis.

En primer lugar, se prepararon por el método sol gel, xerogeles a base de cerio y titanio, modificando distintas variables en síntesis del catalizador, a saber, la temperatura de tratamiento (50, 200 y 800°C), el valor del pH de preparación (pH=2, 3 y 4) y la concentración de lantánido (5, 10 y 15 % (p/p) en CeO<sub>2</sub>). A modo comparativo, se estudió la titania, sintetizándose en las mismas condiciones que los xerogeles con cerio.

Se utilizaron distintas técnicas de caracterización de los materiales. Los difractogramas mostraron que tanto los materiales secados a 50°C como los calcinados a 200°C son materiales amorfos. Cuando se los calcina a 800°C, pueden apreciarse picos correspondientes a materiales cristalinos. De los espectros DRS, se pudo evidenciar que el Ti<sup>4+</sup> se encuentra en coordinación octaédrica en el material. Se evidenció además, mediante FTIR y espectroscopía Raman, la presencia de enlaces Ce-O-Ti. Con respecto a las propiedades texturales de los catalizadores obtenidos se puede señalar que son materiales porosos con presencia de mesoporos, con una amplia distribución de tamaños, notándose que con el aumento de temperatura de calcinación a 800°C disminuyen a 12 m<sup>2</sup>/g la S<sub>BET</sub> y 0.03 cm<sup>3</sup>/g el V<sub>p</sub>, con respecto a los xerogeles secados a 50°C (376 m<sup>2</sup>/g y 0.23 cm<sup>3</sup>/g) y calcinados 200°C (340 m<sup>2</sup>/g y 0.26 cm<sup>3</sup>/g).

Los catalizadores preparados se desempeñaron con muy alta actividad catalítica para la oxidación del 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) a la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona (2,6-DMBQ), con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) acuoso como oxidante limpio, a 20°C y en etanol-agua (96:4 % (v/v)) como solvente inocuo.

De los resultados obtenidos, se observó que un aumento de la temperatura de calcinación del xerogel disminuye la actividad catalítica. El xerogel calcinado a 200°C mostró la mejor actividad.

Por otra parte un aumento del pH de preparación, aumenta considerablemente la conversión y la selectividad hacia la 2,6-DMBQ. A partir de lo estudiado, se pudo seleccionar a los catalizadores sintetizados a pH=4 como los más activos.

Al aumentar el contenido de cerio, se observó la disminución del rendimiento, resultando: 5CeTi>10CeTi>15CeTi. Si bien la titania presenta buena actividad, no resultó ser selectiva. La disminución del rendimiento con el agregado de cerio estaría relacionada a una menor dispersión del mismo en la TiO<sub>2</sub>. Además el aumento de la concentración nominal de CeO<sub>2</sub>, lleva a la disminución de los valores de S<sub>BET</sub> y al aumento del volumen de poro del xerogel.

Se observó que el catalizador CeTi calcinado a 200°C, sintetizado a pH=4 y con un contenido de Ce de 5 % (p/p) en CeO<sub>2</sub> resultó el más activo. Mostró a las 4 horas de reacción 100% de conversión y 99% de rendimiento para la oxidación del 2,6-dimetilfenol a la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona.

Se ensayó también, el reuso de los catalizadores con mejor performance, dando muy buenos resultados, disminuyendo menos del 5% su rendimiento.

Por otra parte, se propuso un probable mecanismo radicalario para la reacción de oxidación del 2,6-DMF bajo las condiciones de estudio, teniendo en cuenta que la misma se lentifica en presencia de un inhibidor de radicales libres. En el mismo, se postula además una probable activación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por el xerogel.

A partir de estos resultados, se seleccionaron las mejores condiciones operativas, para continuar con el estudio de los materiales.

En segundo lugar, se prepararon xerogeles vanadio-titanio con distinto contenido nominal de 5, 10 y 15 % (p/p) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y tratados térmicamente a 200°C y 400°C. Se realizó la caracterización de los mismos, mediante un significativo número de técnicas, llegando a resultados similares a los de los xerogeles que contienen cerio. Las isotermas de adsorción-desorción de los xerogeles que contienen vanadio, son las correspondientes a materiales mesoporosos, alto valor de S<sub>BET</sub> y sus diagramas DRX muestran que son materiales amorfos a 200°C. Se evidenció además, la presencia de enlaces V-O-Ti en el xerogel, mediante FTIR y espectroscopía Raman.

Se alcanzaron conversiones de 2,6-dimetilfenol de 100% entre 3 y 6 horas, con rendimientos a 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona de 83 a 85%.

Por otra parte, un aumento de la temperatura de calcinación del catalizador de 200°C a 400°C conlleva, junto a formación de fases cristalinas, a una apreciable disminución de la  $S_{\text{BET}}$  del catalizador, y en consecuencia a una menor actividad catalítica.

Posterior a este estudio, se comparó la actividad catalítica de los óxidos mixtos que contienen vanadio: 5VTi, 10VTi y 15VTi con aquéllos que contienen cerio: 5CeTi, 10CeTi y 15CeTi, en la reacción de oxidación de 2,6-DMF. Se observaron en todos los casos valores de tiempo de reacción entre 4 y 5 horas para alcanzar la conversión total de 2,6-DMF.

Los catalizadores que mostraron mejor performance fueron 5CeTi y 5VTi. El aumento de la actividad estaría probablemente relacionado con un mayor grado de dispersión de los componentes del catalizador en 5CeTi y 5VTi, con respecto a los otros catalizadores con mayor concentración de cerio y vanadio, y esto es lo que le confiere mayor acidez según el modelo descrito por Seiyama.

El catalizador 5VTi-200 fue evaluado en la reacción de oxidación de distintos fenoles sustituidos: 2,6-DMF, tymol, carvacrol, 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF). Los sustratos con tres grupos metilo como 2,3,6-TMF y dos grupos metilo como 2,6-DMF son los más activos para la reacción de oxidación. En ambos casos la conversión fue del 100 % en 3 y 4 horas, respectivamente.

Posteriormente, se estudió el comportamiento de los catalizadores 5VTi y 5CeTi, los cuales habían mostrado mejor performance en estudios previos, en la reacción de oxidación del 2,3,6-TMF. Tanto para 5CeTi, como para 5VTi, la conversión fue cercana al total, alrededor del 95% para ambos casos, transcurridas las 4 horas de reacción. En los dos casos no se observa la aparición de subproductos, presentando éstos muy buena selectividad.

Además, se comprobó la estabilidad de los mismos permitiendo su reuso, mostrando valores de conversión superiores a 80%.

Se observó que si bien el  $\text{H}_2\text{O}_2$  está en exceso, la presencia de catalizador es indispensable para que la reacción ocurra. Queda evidenciada la necesidad de activación del peróxido de hidrógeno por el catalizador.

Se pensó en la posible formación de un complejo entre el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la superficie del material, lo que fue evidenciado en base a medidas de DRS.

A partir del ensayo realizado con un inhibidor de radicales como solvente, se supone un mecanismo radicalario para la reacción estudiada.

Se evaluó la heterogeneidad del catalizador en el medio de reacción, separando el mismo luego de transcurridos 30 minutos. La reacción no continuó su avance. Esto permite suponer que no hubo *leaching* de fase activa.

En una última etapa se prepararon por el método sol-gel, sólidos que consisten en la inmovilización de heteropoliácidos con estructura Keggin (HPA) de distinta naturaleza,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (PMo) y  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  (VPMo), en titania. Con el fin de obtener catalizadores heterogéneos a base de heteropoliácidos, en este trabajo se llevó a cabo la inmovilización de los HPAs durante la síntesis del soporte, para así lograr atraparlos en la estructura del mismo y evitar que el HPA pase a solución, lo cual fue comprobado con distintos ensayos.

Los mismos fueron caracterizados como sólidos micromesoporosos. Se detectó la presencia de los HPAs con estructura Keggin, mediante FTIR, DRS y se confirmó por  $^{31}\text{P}$ -RMN.

Se evaluó la capacidad catalítica de los mismos en la oxidación en fase líquida 2,3,6-TMF a 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5TMBQ) y se estudiaron los efectos de la naturaleza del HPA y del contenido de HPA. En todos los casos los valores de tiempo de reacción fueron de 4 horas para alcanzar conversión total de 2,3,6-TMF. La selectividad hacia la 2,3,5-TMBQ se mantuvo entre 95 y 98%.

Se propone un posible mecanismo homolítico a partir de un compuesto peroxometálico entre el V, Mo ó Ti y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Entre los distintos catalizadores preparados inmovilizando HPA de distinta naturaleza en titania se comparó el efecto de la concentración del HPA, llegando al resultado de que la concentración óptima es del 15%, esto estaría relacionado con la dispersión de la fase activa sobre el soporte. A medida que aumenta el contenido de HPA, aumenta  $S_{\text{BET}}$ , hasta alcanzar un máximo cuando la concentración del HPA es 15%, a partir de ese punto,  $S_{\text{BET}}$  comienza a disminuir con el agregado de HPA.

Los catalizadores que mostraron mejor comportamiento son los que contienen 15VPMo-Ti y 15PMo-Ti, con conversiones de 2,3,6-TMF de 98% y selectividad hacia la

2,3,5-TMBQ cercanas a 100 %. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor dispersión del HPA, mayor superficie específica y acidez.

Se demostró que los catalizadores, presentan muy buena actividad cuando fueron reutilizados, mostrando conversiones de 2,3,6-TMF de entre 80 y 90%, conservando alto valores de selectividad cercanos al 90%.

Por otra parte, se estudió la heterogeneidad de los catalizadores, realizando diferentes ensayos. Los resultados muestran que no hubo solubilización de componentes activos de catalizador en el medio de reacción, durante el tiempo analizado.

Si se comparan los materiales más activos para la oxidación del 2,3,6-TMF, de los tres sistemas catalíticos estudiados: cerio-titanio, vanadio-titanio y heteropoliácido-titanio, se alcanzan similares valores de conversión y selectividad hacia la 2,3,5-TMBQ, en todos ellos luego de 4 horas de reacción. Aunque debe considerarse que la concentración nominal de los metales no es la misma en todos ellos (5% p/p CeO<sub>2</sub>, 5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 15% p/p de HPA).

Como consecuencia de lo expuesto surge que se han obtenidos materiales que resultaron catalizadores heterogéneos, estables y reutilizables en la oxidación ecológica de fenoles alquilsustituídos a quinonas. Se presentan así como una potencial alternativa, junto al uso del peróxido de hidrógeno como oxidante, frente a los catalizadores tradicionalmente usados en la industria para la síntesis orgánica sustentable de la 2,3,5-TMBQ, molécula relevante por su papel como intermediario clave en la producción industrial de  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E).

Cabe destacar que según nuestro conocimiento no ha sido reportado previamente la inmovilización mediante sol-gel de los heteropoliácidos con estructura Keggin, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, en titania, constituyendo esto un aporte original de este Trabajo de Tesis para ampliar el campo de conocimiento sobre polioxometalatos.

# APÉNDICES

## Apéndice 1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La región más usada del espectro electromagnético para infrarrojo (IR), donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . 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.

Algunas ventajas de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) son<sup>143</sup>:

- Las radiaciones penetran el sólido másico.
- Permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales.
- Sensibilidad de monocapa.
- Permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos.
- Permite trabajar *in situ* (alta T, baja presión).

Entre sus limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- Los óxidos usualmente usados como soportes absorben señales debajo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  interfiriendo con las señales superficiales.
- No puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación IR.

Para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, el método de identificación por similitud de bandas nos permite verificar la pureza de los compuestos y evaluar en los sólidos la influencia de las modificaciones que se realizaron.

---

<sup>143</sup>I. E. Wachs. *Curso Heterogenous Catalysis & Surface Characterization*. (2005).



## Apéndice 2. Espectroscopía UV-vis de Reflectancia Difusa

Esta técnica permite determinar de forma indirecta el espectro electrónico sobre muestras sólidas en la región UV-vis del espectro electromagnético, determinando la radiación reflejada y no la absorbida por el material.

Cuando la radiación atraviesa una interfase entre medios con diferente índice de refracción se produce siempre una reflexión regida por las ecuaciones de Fresnel. Al incidir la radiación sobre una superficie irregular, se puede considerar que la frontera entre el medio y la muestra está formada por una serie de pequeñas interfases orientadas en todos los ángulos posibles. De esta forma, aunque cada una de estas pequeñas interfases refleja la radiación, el efecto global es una reflexión de la radiación en todas direcciones (radiación dispersa o irregular). Además del porcentaje de radiación que es absorbido por la muestra, la radiación que se transmite a través de la primera interfase sufrirá absorción por parte de la muestra, por lo que su intensidad se verá atenuada.

Esta radiación que ha atravesado la primera capa de partículas se difunde a las capas siguientes a través de reflexiones, refracciones y dispersión, sufriendo nuevos fenómenos de atenuación al atravesar nuevas partículas. Al final del proceso dejará la muestra en cualquier dirección. La longitud de camino óptico seguido por la radiación es muy difícil de describir matemáticamente, sobre todo si las partículas de la muestra tienen tamaños heterogéneos, por lo que no se ha desarrollado una teoría rigurosa de la reflectancia difusa.

La energía total reflejada por una muestra es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) y de la reflexión difusa, que es aquella que ha sufrido alguna absorción. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra<sup>144</sup>.

## Apéndice 3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X de polvos es una técnica analítica no destructiva y versátil, ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos.

---

<sup>144</sup> W.W. Wendlandt, H.G. Hecht. *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, New York (1966).

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal con un determinado ángulo, una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, nuevamente, sólo una porción es reflejada.

El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando se dan simultáneamente las dos condiciones siguientes, se tiene como resultado la difracción del haz incidente:

- La distancia entre las capas de átomos debe ser coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente.
- Los centros que provocan las reflexiones deben estar uniformemente distribuidos.

A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg<sup>145</sup> permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d$$

Donde:

$\theta$  : ángulo de incidencia

n : número entero

$\lambda$  : longitud de onda de la radiación.

d : distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva.

---

<sup>145</sup> D. E. Sands. *Introduction to Crystallography*, Dover Publications, 1era edición, New York, (1994).

#### Apéndice 4. Determinación de Propiedades Texturales

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos.

Esta técnica permite determinar la superficie específica, el volumen y el tamaño de poro. Consiste en exponer la muestra a una serie de presiones de gas a temperaturas del N<sub>2</sub> líquido. Con cada aumento de presión el número de moléculas de gas adsorbido en la superficie aumenta, se mide la presión a la que se produce el equilibrio de adsorción y mediante un balance de masa y utilizando la ley de los gases se determina la cantidad de gas adsorbido.

Para medir el área superficial y la distribución de poros se recurre al método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller<sup>146</sup>, que consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato, con una capa del espesor de una molécula del mismo, volumen de monocapa (V<sub>m</sub>). El área superficial es igual al V<sub>m</sub> multiplicada por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando N<sub>2</sub>, el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4.35 * V_m (\text{cm}^3 (\text{CNTP})/\text{g})$$

donde:

4.35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N<sub>2</sub>.

CNTP: condiciones normales de presión y temperatura.

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a -196 °C.

Luego se introduce el nitrógeno gaseoso que es adsorbido sobre la muestra. Se registran, por medio de transductores, los cambios de presión producidos que permiten calcular los volúmenes de gas y de este modo la cantidad de nitrógeno adsorbido. Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, es el método más ampliamente

<sup>146</sup> S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *Journal American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.

usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0.05-0.35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el  $V_m$  computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos. En este caso es recomendable utilizar el término área aparente.

## Apéndice 5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o sustancia, permitiendo así su identificación.

El análisis por esta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Concretamente, la identificación de un compuesto utilizando la espectroscopía Raman se consigue mediante la localización de la posición frecuencial de las bandas Raman presentes en su espectro. El conjunto de bandas Raman es característico y particular de cada material y permite la identificación unívoca del mismo. Así pues, una vez obtenido el espectro Raman de una muestra y extraída la posición de las bandas que aparecen, si se comparan con las bandas características de compuestos patrones conocidos se puede identificar a cuál de ellos corresponde. Sin embargo, la obtención de esta información Raman no es siempre fácil ya que el espectro medido contiene, además de la señal Raman, ruido inherente tanto al proceso de medida como a la naturaleza del material analizado, que

puede llegar a enmascarar la señal Raman. Para mejorar la relación señal-ruido de un espectro Raman se debe emplear alguna técnica adecuada de procesamiento de señal. De esta manera, se puede procesar el espectro sin pérdida de la información, es decir, sin que se vea modificada la posición de las bandas Raman<sup>147, 148</sup>.

## Apéndice 6. Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener imágenes en dos dimensiones a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada, luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía (menos de 50 eV), se detectan los electrones más cercanos a la superficie. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras dependiendo de la topografía de la muestra, lo que se utiliza para la caracterización física de partículas, tamaño, forma, características de los agregados de partículas, etc. De este modo, se pueden obtener imágenes de las muestras con una resolución del tamaño de partículas de 1 a 10 nm.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDAX) permite obtener información química del bulk de los elementos presentes en la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica, realizar un mapeo de los distintos elementos<sup>149</sup>.

## Apéndice 7. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que tiene la ventaja de ser directa, que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas.

---

<sup>147</sup> J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy 2a edición*, editorial Academic Press, Estados Unidos (2003)

<sup>148</sup> W.F. Pickering. *Química analítica moderna*, editorial Reverté, España (1980).

<sup>149</sup> A. Howie., Ed. J.M.Thomas, R.M.Lambert. *Characterization of catalyst*, Jhon Wiley, New York (1980)

En la medida de TEM, se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente de condensador. Los rayos paralelos así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de refracción variable espacial.

Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra.

El análisis mediante la microsonda de electrones (EDAX) también es posible.

Las diferencias con SEM se mencionan a continuación<sup>150</sup>:

- Máxima resolución alcanzable: mayor para TEM (~ 0.1 nm) que para SEM (~ 1 nm).
- Versatilidad: La TEM requiere que los electrones atraviesen la muestra. Por ello, una variante más versátil, la SEM, resulta recubrir la muestra con una capa metálica y barrer su superficie con electrones enviados desde un cañón. De este modo, un detector podría dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida podría realizarse un “mapa” de la superficie en cuestión.
- Profundidad de campo: la porción de la imagen observable de forma nítida resulta mayor para un microscopio SEM.

## Apéndice 8. Titulación Potenciométrica

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una estimación rápida y comparativa de la acidez de catalizadores.

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una base orgánica (amina) en el mismo solvente. El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo,

---

<sup>150</sup>M. Ipohorski, P. B. Bozzano. *Ciencia e Investigación*. 63 N° 3 (2013) 43-53.

registrando la diferencia de potencial (en función de la base agregada) mediante electrodos sumergidos en la dispersión<sup>151</sup>.

La base utilizada para la titulación potenciométrica es la *n*-butilamina, que es una base orgánica fuerte, con una constante básica de disociación del orden  $10^{-6}$ , por lo que se espera su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, sin distinguir entre tipo de acidez (Brönsted o Lewis) titulando así la acidez total del sólido<sup>152</sup>.

En este método potenciométrico, la medida del potencial de electrodo puede surgir de varias fuentes, por ejemplo, si los electrodos usados son de vidrio y calomel, la medida de potencial puede deberse a:

- a) El potencial de electrodo estándar del electrodo de referencia.
- b) El potencial de junta líquida entre la solución acuosa de KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión en acetonitrilo afuera del electrodo.
- c) La diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio separando la dispersión en acetonitrilo y la solución buffer acuosa dentro del electrodo.
- d) El potencial del electrodo sensor en el electrodo de vidrio, la interfase Ag/AgCl.

Si a) y d) permanecen sin cambio durante la titulación, el efecto b) si está presente en la misma, parece no influir apreciablemente durante una titulación.

Por lo tanto, el potencial de electrodo queda determinado primariamente por el efecto c), es decir por el entorno ácido impuesto en las afueras de la membrana del electrodo de vidrio por inmersión en las partículas de ácido<sup>155</sup>.

La masa del sólido y la cantidad de base usada para alcanzar el equilibrio depende de la acidez del sólido utilizado.

La curva de titulación se construye graficando el potencial de electrodo medido en función de los miliequivalentes de base agregados por gramo de sólido. Se interpretan los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica con *n*-butilamina se tiene en cuenta:

<sup>151</sup> R. Cid, G. Pecchi. *Applied Catalysis* 14 (1985) 15-21

<sup>152</sup> M. Deeba, W.K. Hall. *Journal of Catalysis* 60 (1979) 417-429.

- La fuerza ácida máxima de los sitios superficiales es indicada por el potencial inicial del electrodo ( $E_0$ ).
- El número total de sitios ácidos está dado por el valor (mequiv/g sólido) que alcanza el *plateau*.

La fuerza ácida de los sitios superficiales ha sido clasificada<sup>153</sup> de acuerdo al valor de  $E_0$  como:

sitio muy fuerte  $E_0 > 100$  mV;

sitio fuerte  $0 < E_0 < 100$  mV;

sitio débil  $-100 < E_0 < 0$  mV;

sitio muy débil  $E_0 < -100$  mV.

## Apéndice 9. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (<sup>31</sup>P NMR)

La resonancia magnética nuclear es un método espectrométrico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía en la zona de la radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando éstos se colocan en un campo magnético externo intenso y de alta homogeneidad.

En principio es aplicable a todos los núcleos con espín nuclear distinto de cero, los que poseerán un momento magnético y uno angular.

Una dificultad del método reside en la abundancia natural del núcleo en estudio. En efecto, la mayor parte de los núcleos estables no poseen momento magnético y los isótopos observables están a menudo en cantidades muy bajas. Otra dificultad proviene de las interacciones eléctricas entre el núcleo, cargado positivamente, y el campo eléctrico asociado a la distribución de cargas eléctricas de las uniones en las vecindades del núcleo observado (efectos de cuadrupolo o multipolo).

El momento magnético de espín nuclear ( $\mu I$ ) está asociado a  $I$  (número cuántico de espín) siguiendo la relación:

---

<sup>153</sup> G. Pecchi, Tesis, Universidad de Concepción, Chile (1980)



$$\mu I = \gamma I \hbar$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

donde:

$h$  es la constante de Planck

$\gamma$  es la relación giromagnética nuclear que está especificada para cada isótopo.

En presencia de un campo magnético externo,  $\mu I$  puede orientarse con referencia a dicho campo en las direcciones  $2I+1$  correspondientes cada una a los valores de diferencia de energía, creándose así  $2I+1$  valores de energía distintos, niveles de energía Zeeman. La resonancia magnética nuclear consiste en inducir una transición entre estos niveles de energía tal que  $\Delta m = +/-1$  de manera de modificar su población (“ $m$ ” número cuántico magnético)<sup>154</sup>.

Los datos son reportados en base al parámetro  $\delta$ , desplazamiento químico, el cual relaciona la resonancia observada para la muestra problema con aquella del compuesto de referencia. El desplazamiento químico está asociado con la protección del campo magnético externo producida por los electrones que rodean al núcleo en cuestión. Este puede tener diferentes valores en diferentes partes de la molécula y también depender de la orientación de la molécula respecto del campo externo.

En solución, los movimientos de las moléculas hacen que la mayoría de las interacciones magnéticas sean promediadas, de esta manera sólo la parte isotrópica de estas interacciones puede observarse. Por otra parte, en estado sólido las diferentes interacciones sufridas por los espines nucleares aparecen con una anisotropía de orientación que se traduce en un alargamiento importante de las líneas y la aparición de diferentes resonancias sobre la dirección de observación.

La anisotropía del desplazamiento químico puede proveer información valiosa sobre el entorno de moléculas adsorbidas o núcleos pesados en la estructura del sólido.

---

<sup>154</sup>A. Pratt. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts.*, Academic Press. London, (1985)

La evolución rápida que han tenido los medios de detección de magnetismo nuclear para los efectos de resonancia ha conducido a la utilización sistemática de la resonancia magnética nuclear para acceder a la arquitectura de los heteropoliácidos (HPAs).

Los espectros de NMR de estado sólido difieren según el tipo de núcleo en estudio.

En nuestro caso, el isótopo en estudio,  $^{31}\text{P}$ , tiene una abundancia natural de 100% y núcleo de espín nuclear  $\frac{1}{2}$ . A diferencia de la solución, los núcleos de espín nuclear  $\frac{1}{2}$  presentan en NMR de sólidos, líneas bastantes anchas debida a dos fenómenos físicos: la interacción dipolar y la anisotropía del desplazamiento químico.

La interacción dipolar originada en el campo magnético crea un nivel de cada átomo por los momentos magnéticos nucleares de átomos vecinos. Resulta en una modificación de los niveles de energía y en consecuencia un ensanchamiento de la línea. La rotación rápida de la muestra alrededor de un eje (con ángulo  $54.7^\circ$ ), en referencia a un campo magnético, permite anular un término que interviene en la expresión de la interacción bipolar, y entonces la señal de NMR se vuelve más fina. Esta técnica llamada “Rotación de Ángulo Mágico”, conocida por las siglas MAS-NMR, es la que se utilizó para caracterizar los xerogeles preparados. El segundo fenómeno que origina el ensanchamiento de la línea es la anisotropía del desplazamiento químico, que puede ser a su vez promediada por la aplicación de dicha técnica. La rotación de la muestra engendra, sistemáticamente, la aparición de bandas de rotación espaciadas de la frecuencia de rotación y centradas sobre el pico anisotrópico.

## Apéndice 10. Volumetría redox: Yodovolumetría

La valoración yodométrica es un método analítico ampliamente utilizado para la determinación cuantitativa de diversos agentes oxidantes.<sup>155</sup>

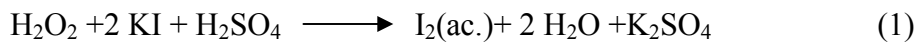
Es un método indirecto que tiene lugar en dos etapas, primero se añade el analito oxidante a un exceso de yoduro para producir yodo y luego, éste se titula con una solución de concentración conocida de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

---

<sup>155</sup> D. Skoog, D. West. *Química Analítica*. McGraw Hill. México. (1995).

Para un volumen conocido de la muestra (solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oxidante seleccionado en nuestro estudio), se añade una cantidad conocida y en exceso de yoduro (KI). El agente oxidante transforma el yoduro ( $\text{I}^-$ ) a yodo ( $\text{I}_2$ ), ecuación (1). El yodo ( $\text{I}_2$ ) se disuelve en la solución que contiene yoduro para dar iones triyoduro ( $\text{I}_3^-$ ), de color marrón oscuro.

El  $\text{I}_2$  (ac.) formado es equivalente a la cantidad de agente oxidante contenida en la muestra que se analiza. El  $\text{I}_2$  liberado se titula con una solución patrón de un reductor, entre los cuales el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  es el más utilizado, ecuación (2).



Se utiliza yodo molecular acuoso ( $\text{I}_2$  (ac)) en lugar del ion triyoduro ( $\text{I}_3^-$ ) en las ecuaciones a modo de simplificar, ya que el ion yoduro ( $\text{I}^-$ ) no participa en la reacción en términos del análisis de las relaciones molares.

El  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no es considerada una sustancia patrón primario por la tendencia a perder agua de hidratación. Es por esta razón, que se preparan soluciones de concentración aproximada a la deseada y se valoran contra una solución de patrón primario como el yodato o dicromato de potasio.

Cuando se determina un oxidante mediante reacciones con yodo, 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, que forma con el yodo un complejo de color azul oscuro. El punto final se alcanza cuando desaparece el color azul, con el agregado de un ligero exceso del valorante,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

El indicador almidón se añade cuando se ha consumido la mayor parte del yodo. Si se añade demasiado pronto, el  $\text{I}^-$  se absorbe sobre el indicador y se llega muy lentamente al punto final, siendo muy difícil detectarlo.