



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABAJO DE TESIS DOCTORAL**

---

**Síntesis ambientalmente compatible de 2-etil-1-hexil acetato y  
*p*-metoxiacetofenona catalizada por heteropoliácidos Keggin inmovilizados en  
soportes no convencionales**

---

**VICTOR DANIEL MONOPOLI**

**Directores**

**Dra. Mirta Noemí Blanco**

**Dr. Luis René Pizzio**

**AÑO 2012**

*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, CONICET La Plata, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP*

*Bajo la dirección de la Dra. Mirta N. Blanco  
y la codirección del Dr. Luis R. Pizzio.*

*“A mis padres Juana y Víctor*

*A Vero por nuestro camino*

*A mis Hijos por el futuro”*



## Agradecimientos

A mi familia, Vero, Teo, Iván y Sol

A mis padres Víctor y Juana, también a Ivanka y Alberto

A mis directores de tesis, Mirta y Luis, por la oportunidad que me brindaron, su esfuerzo, su estímulo y paciencia, aceptando en muchas ocasiones, mis tiempos para la realización de este trabajo.

Mi agradecimiento al Dr. Horacio J. Thomas quien ha marcado grandes hitos en mi desarrollo como científico.

Al gran Dr. Gustavo Romanelli, a la Dra. Paula Villabrille y al Dr. Gabriel Sathiqc por ser mis amigos y compañeros y por todo el apoyo y consejo que me brindaron en mi paso por el Cindeca.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la beca otorgada a este trabajo.

A Lilian Osiglio, Toto “ELS” Soto y Norberto Firpo

A los Profesionales del CINDECA y Laseisic, por su contribución en las medidas experimentales.

A mis compañeros de Plapimu-Laseisic

*"Las casualidades no existen. Existe la sincronicidad."*

# INDICE

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.	Introducción	11
1.2.	Química verde	14
1.2.1.	Los doce principios de la química verde	14
1.3.	Catálisis y catalizadores	19
1.4.	Objetivo del trabajo	20
	Referencias	22

## CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1.	Introducción	24
2.1.1.	Catalizadores ácidos	25
2.2.	Introducción a los heteropolioxometalatos	27
2.2.1.	Estructura de los compuestos Keggin	28
2.3.	Propiedades relacionadas con la estructura química	30
2.3.1.	Aplicación en catálisis	31
2.4.	Comportamiento de los HPAs en sistema heterogéneos	33
2.5.	Nuevos soportes	36
2.5.1	Matrices poliméricas	36
2.5.2.	Sílices mesoporosas obtenidas por el método de sol-gel	37
2.6.	Reacciones de aplicación de los materiales obtenidos	40
2.6.1.	Esterificación catalítica de Fischer	40
2.6.2.	Acilación Friedel-Crafts sobre anillos aromáticos	42
	Referencias	45

## CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1.	Reactivos empleados	49
3.2.	Preparación de los materiales catalíticos	50
3.2.1.	Obtención de hidrogeles - Introducción	51
3.2.1.1.	Obtención de hidrogeles - Experimental	54
3.2.2.	Obtención de sílices mesoporosas	56
3.2.2.1.	Preparación de los materiales basados en sílice mesoporosa	57
3.3.	Equipamiento utilizado	59

3.4.	Técnicas de caracterización	60
3.4.1.	Difracción de polvos por Rayos X	60
3.4.2.	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	63
3.4.3.	Espectroscopía UV-Visible	65
3.4.4.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa	66
3.4.5.	Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido	69
3.4.6.	Microscopía electrónica de barrido	72
3.4.6.1.	Análisis semicuantitativo por Microsonda de energía dispersiva	75
3.4.7.	Espectrofotometría de absorción atómica	77
3.4.8.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	80
3.4.9.	Determinación de propiedades texturales	83
3.4.10.	Análisis de textura por métodos reológicos	90
3.4.11.	Estudio de acidez	92
3.5.	Esterificación catalítica de Fischer	95
3.6.	Acilación de Friedel-Crafts sobre el anisol	96
	Referencias	97

#### CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	Sistema alcohol polivinílico-polietilenglicol-ácido tungstofosfórico	100
4.1.	Caracterización fisicoquímica de las muestras	101
4.1.1.	Difracción de rayos X	101
4.1.2.	Microscopía electrónica de barrido	106
4.1.3.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	109
4.1.4.	Análisis térmicos	115
4.1.4.1.	Análisis termogravimétrico	115
4.1.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido	118
4.1.5.	Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-visible	122
4.1.6.	Titulación potenciométrica	126
4.1.7.	Lavado de las muestras	129
4.1.8.	Análisis de textura por métodos reológicos	130
4.1.9.	Análisis por MAS-NMR de <sup>31</sup> P	131
4.2.	Evaluación catalítica - Síntesis de acetato de 2-etilhexilo	133
4.3.	Evaluación catalítica - Síntesis de <i>p</i> -metoxiacetofenona	140
	Referencias	142

#### CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistema sílice mesoporosa - ácido tungstofosfórico	145
5.1.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	146
5.1.2. Análisis de las propiedades texturales	150
5.1.3. Difracción de rayos X	154
5.1.4. Titulación potenciométrica	157
5.1.5. Análisis por MAS-NMR de <sup>31</sup> P	161
5.1.6. Análisis térmicos	163
5.1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido	163
4.1.6.2. Análisis termogravimétrico	165
5.1.7. Microscopía Electrónica de Barrido	167
5.2. Evaluación catalítica - Síntesis de <i>p</i> -metoxiacetofenona	170
5.3. Evaluación catalítica - Síntesis de acetato de 2-etilhexilo	176
Referencias	180
CONCLUSIONES	181

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. Introducción

“Desarrollo tecnológico, económico y sustentable”, en esta pequeña frase de solo cuatro palabras y una conjunción, se encuentra encerrado uno de los desafíos más importantes y apremiantes de nuestro tiempo.

Esto es debido a que la actividad industrial y económica humana está forzando un punto de inflexión en su relación con el planeta tierra y el medio ambiente como nunca se ha visto en la historia.

En términos generales, el desarrollo económico va unido al progreso científico y este desarrollo es verificado como la explotación de los recursos naturales y su industrialización.

Como contrapartida, se produce un costo medioambiental elevado y este costo es desestimado en gran medida por los intereses económicos en el afán de generar solo rentabilidad, despreocupándose de los pasivos sociales y en particular el pasivo medioambiental.

Frente a esta situación brevemente bosquejada, un primer paso ha sido el nacimiento, crecimiento y fortalecimiento de una conciencia mundial sobre el problema y la búsqueda de soluciones reales para poder obtener justamente, Desarrollo Tecnológico, Económico y Sustentable.

El término desarrollo sustentable o sostenible se aplica al desarrollo de la matriz socio-económica y fue formalizado por primera vez en 1987 en el documento conocido como Informe Brundtland [1], fruto de los trabajos de la Comisión Mundial de Medio Ambiente y Desarrollo de las Naciones Unidas, creada en la Asamblea de las Naciones Unidas en el año 1983.

Dicha definición se asumió en el Principio 3º de la Declaración de Río del año 1992 [2,3] y se puede formalizar de la siguiente manera: “El desarrollo sustentable debe satisfacer las necesidades de las generaciones presentes, sin comprometer las posibilidades de las del futuro, para atender sus propias necesidades.”

El concepto de desarrollo sustentable refleja una creciente conciencia acerca de la contradicción que puede darse entre el desarrollo, primariamente entendido

como crecimiento económico con mejoramiento del nivel material de vida, las condiciones medioambientales, ecológicas y sociales, para que ese desarrollo pueda perdurar en el tiempo.

Al comenzar a generarse conciencia de los costos humanos, naturales y medioambientales asociados al desarrollo y progreso económico, se ha comenzado a modificar la actitud de despreocupación o justificación que al respecto imperó durante mucho tiempo.

La idea de un crecimiento económico sin límites, en pos del cual todo podía sacrificarse, está siendo reemplazada por una conciencia y conocimiento fáctico de esos límites, como ejemplos se pueden nombrar, el calentamiento global, la destrucción de ecosistemas y el agotamiento de reservas energéticas baratas, entre otros, así como de la importancia de crear condiciones a largo plazo que hagan posible un bienestar para las actuales generaciones sin el costo de una amenaza o deterioro de las condiciones de vida futuras de la humanidad [4,5].

En el campo del conocimiento, se observa que la química, en contraposición con la creencia generalizada de ser una de las ciencias más contaminantes y desinteresadas por el medio ambiente, es la que ha proporcionado las respuestas más inteligentes, comprometidas y contundentes a los problemas del desarrollo humano sobre el medioambiente, proponiendo un cambio radical en la manera de pensar y de evaluar la rentabilidad de los pasos involucrados en un proceso dado.

Partiendo del concepto de sustentabilidad presentado anteriormente, el desafío fue asumido por la denominada química verde [5].

La denominación asociada al verde se relaciona con la invención, diseño y aplicación de productos y procesos químicos que conducen a reducir, eliminar y eventualmente evitar la generación y utilización de sustancias peligrosas.

También se relaciona con el diseño de procesos químicos que presenten un alto grado de respeto hacia el medioambiente.

Aquí surge una pregunta fundamental:

¿Como se consigue que un proceso químico sea sustentable?

La mejor respuesta posible es:

PENSANDO

## 1.2. Química Verde

En línea con las definiciones de “verde” y “sustentable”, nuestro pensamiento básico no debe asentarse por ejemplo en el tratamiento de los residuos resultantes de un proceso basado en reacciones químicas, sino que debe orientarse hacia la búsqueda de procesos alternativos a reacciones utilizadas y conocidas, para minimizar, o eliminar totalmente, la producción de dichos residuos [6].

Química Verde + Sustentable, se basa en la aplicación de una serie de principios químicos conceptuales [4], que sirven como guía y garantizan poder alcanzar los objetivos económicos de la industria, los objetivos relacionados con la protección medioambiental y los objetivos relacionados con el bien de la sociedad.

### 1.2.1. Los doce principios de la química verde

Los principios se presentan como doce enunciados [7], los cuales se enumeran a continuación.

Estos deben ser utilizados como guías para el desarrollo en I+D.

1. Prevención: es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de eliminarlo una vez que se ha 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. Generación de 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. Reducción del uso de sustancias auxiliares: se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles, como disolventes y reactivos para separaciones, entre otros y en caso de que se utilicen deberán ser lo más inocuos posible.
6. Disminución del 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 y presión ambientes.
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.
8. Evitar la derivatización innecesaria: se evitará en lo posible la formación de derivados, como grupos de bloqueo, de protección/desprotección o modificación temporal de procesos físicos/químicos.
9. Potenciación de la catálisis: se emplearán catalizadores que sean lo más selectivos posible y reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos.
10. Generación de 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. Desarrollo de 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. Minimización del 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.

El marco conceptual generado por la química verde llevó a identificar cinco grandes zonas de interés [8], las cuales se nombran a continuación:

1. Utilización de materias primas renovables.
2. Sustitución o eliminación de solventes con alto impacto ambiental.
3. Estrategias de síntesis nuevas que posean bajo impacto ambiental.
4. Uso de reactivos denominados “Verdes”.
5. Generación de productos químicos seguros.

Simultáneamente se definen tres parámetros que permiten evaluar la idoneidad y la sustentabilidad de un proceso químico [9].

Estos son el rendimiento, la selectividad de la reacción y la eficiencia atómica.

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

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

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

El concepto de economía atómica, o eficiencia atómica, [10] es la herramienta más poderosa para una evaluación rápida de la cantidad de residuos que se generan mediante diferentes rutas y/o procedimientos de síntesis, cuando se plantea la obtención de un producto determinado [11].

La economía atómica se calcula dividiendo el peso molecular del producto deseado por la suma de los pesos moleculares de todos los productos, siempre en relación estequiométrica para la reacción propuesta.

Existe un cuarto parámetro con el cual se pueden evaluar los procesos químicos, es el llamado factor E, el mismo se define como la relación entre masa en kg de residuo y la masa en kg de producto.

Es importante notar que se considera residuo a todo aquello obtenido en el proceso que no sea el producto buscado.

Tabla 1.1. Factor E en relación con el tipo de industria

Tipo de industria	Producción (tons/año)	Kg. Residuo / Kg. producto
Petroquímica	$10^6$ a $10^8$	Menor a 0,1
Industria Química	$10^4$ a $10^6$	De 1 a 5
Química Fina	$10^2$ a $10^4$	De 5 a 50
Farmacéutica	$10$ a $10^3$	De 25 a más de 100

El factor E se deriva de la eficiencia atómica, y aumenta cuando los rendimientos de las reacciones no son del 100%, al utilizar algún reactivo en exceso, y cuando hay pasos subsiguientes de neutralización.

Se puede observar en la Tabla 1.1 que el factor E varía según el tipo de industria, encontrándose el valor más alto para las industrias farmacéuticas, seguidas de las dedicadas al rubro de la química fina.

Se puede atribuir este efecto, parcialmente, al hecho que en este tipo de industrias los procesos utilizados involucran mayoritariamente síntesis de pasos múltiples y el uso de reactivos en cantidades estequiométricas, más que procesos catalíticos.

De este análisis somero se desprende que, para poder mejorar la relación producto/residuo en las industrias Farmacéuticas y de Química Fina, es necesario llevar a cabo una transformación de los procedimientos utilizados actualmente. Se impone el uso de procesos catalíticos y la eliminación o disminución, en lo posible, de la utilización de reacciones de pasos múltiples.

De esta forma, al no haber etapas intermedias de aislamiento y purificación, se obtiene un ahorro considerable en recursos con valor económico como son energía, trabajo, tiempo, solventes y reactivos, elementos que son imprescindibles en una síntesis convencional realizada en múltiples etapas.

Otro punto destacable, planteado en los doce principios de la química verde, en relación a la sustentabilidad de una reacción, es el de la reducción en el uso de sustancias auxiliares.

Generalmente se utilizan grandes cantidades de solventes para llevar a cabo una reacción, sin tener en cuenta que a veces su uso no es absolutamente necesario. Como ejemplo, se presentan dos soluciones claras entre varias opciones posibles:

1. Emplear solventes inocuos o menos nocivos como agua o CO<sub>2</sub> supercrítico [12].
2. Llevar a cabo la reacciones en ausencia de solvente (reacciones tipo solvent-free), esta opción es la más apropiada, pero no siempre es una posibilidad factible.

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 solvente. Por regla general, durante una reacción química la entrega de calor se realiza mediante sistemas que no presentan muy alta eficiencia, como ejemplo, si se utilizan baños térmicos, es necesario emplear energía para poder calentar y mantener la temperatura de la masa de líquido que representa 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.

Finalmente, el reemplazo de procesos estequiométricos por catalíticos es sustancial a la hora de transformar un proceso contaminante en uno limpio.

Al profundizar en los terrenos de la ciencia y los procesos verdes, la catálisis química se renueva, presentándose tanto como aplicación y también como solución, para el desarrollo de una nueva clase de industria química, donde procesos catalíticos y nuevas tecnologías aplicadas minimizan el consumo de energía y recursos, disminuyendo la generación de efluentes y productos secundarios indeseables y muchas veces nocivos.

### 1.3. Catálisis y catalizadores

Una consideración de vital importancia es la elección u obtención del catalizador más adecuado, este será el que presente mayor selectividad y actividad para una reacción dada.

Generalmente, se observa que las reacciones catalizadas se llevan a cabo en menores tiempos de reacción y en condiciones más suaves, lo cual redundará en el consiguiente ahorro de energía.

A nivel mundial, la familia de catalizadores basados en compuestos Keggin, se utilizan ampliamente en reacciones relacionadas con la industria petroquímica.

Se observa en la literatura científica un crecimiento muy grande en el uso de estos compuestos para el desarrollo de procesos a escalas menores de producción, reemplazando otros catalizadores utilizados tradicionalmente (como los ácidos minerales), en la obtención de productos de química fina.

Varios grupos de investigación además del nuestro, se dedican a trabajar en esta dirección. Por solo nombrar algunos de los más sobresalientes [13-16]:

- En Japón, los grupos de Misono e Izumi trabajan sobre reacciones de alquilación, condensación y esterificación, entre otras, catalizadas por heteropoliácidos.
- El grupo de Kozhevnikov se dedica principalmente a reacciones de catálisis ácida con aplicación en Química Fina.

Numerosos desarrollos en investigación básica y en procesos tecnológicos involucrando catálisis por heteropoliácidos (HPAs) se han llevado y se llevan a cabo alrededor del mundo.

El espectro de aplicaciones químicas es amplio, desde reacciones de deshidratación, ciclación o esterificación, hasta oxidaciones y epoxidación de olefinas.

Presentando una importancia significativa para las industrias relacionadas, específicamente de fragancias, farmacéuticas y alimenticias.

#### 1.4. Objetivos del trabajo

El Objetivo general del presente trabajo es desarrollar nuevos materiales catalíticos basados en heteropoliácidos de wolframio con estructura tipo Keggin y emplearlos en reacciones ácidas de síntesis sustentable en el área de química fina catalizadas heterogéneamente.

Se han planteado los siguientes objetivos particulares:

- Desarrollar y caracterizar textural, térmica y fisicoquímicamente nuevos catalizadores sólidos basados en ácido tungstofosfórico inmovilizado en soportes de diferentes características. En particular, se emplearon matrices poliméricas y sílices mesoporosas.
- Aplicar los materiales catalíticos obtenidos en reacciones orgánicas de utilidad preparativa en química fina, mediante procedimientos que reduzcan el impacto ambiental que significa, por ejemplo, una baja selectividad (formación de productos indeseables) o la manipulación y posterior disposición de catalizadores ácidos solubles.
- Específicamente, se seleccionaron la reacción de Fischer para obtención de ésteres de alcoholes de cadena larga y la acilación de Friedel-Craft sobre anisol utilizando anhídrido acético como agente acilante
- Estudiar la conversión en función del tiempo de las reacciones seleccionadas, bajo distintas condiciones.
- Optimizar experimentalmente las variables operativas de dichas reacciones de modo que impliquen procedimientos de síntesis más eficientes, simples y económicos.

Todas las experiencias se realizaron utilizando la mayor cantidad posible de los doce principios de la química verde, obteniéndose un sistema de trabajo basado en cuatro pilares [8]:

- Catálisis heterogénea
- Ausencia de solvente en las reacciones
- Alto grado de economía atómica
- Generación mínima e inocua de residuos

## Referencias

- [1] Informe de la Comisión Mundial sobre el medio ambiente y el desarrollo. ONU, 1987.
- [2] R. Nisbet (1986), "La idea de progreso", Revista Libertas: 5, ESEADE ([http://www.eseade.edu.ar/servicios/Libertas/45\\_2\\_Nisbet.pdf](http://www.eseade.edu.ar/servicios/Libertas/45_2_Nisbet.pdf)).
- [3] <http://www2.medioambiente.gov.ar/acuerdos/convenciones/rio92/declaración.htm>
- [4] M. Rojas Mullor (2011), La idea de progreso y el concepto de desarrollo, ([http://www.campusepic.org/file.php/1/Idea\\_de\\_progreso.pdf](http://www.campusepic.org/file.php/1/Idea_de_progreso.pdf)).
- [5] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford Science Publications, Oxford (1998).
- [6] N.S. Nudelman, Química sustentable, ediciones UNL, Santa Fe (2004).
- [7] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 3-13.
- [8] P. Tundo, P. Anastas, D. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff, W. Tumas, Pure Appl. Chem., Vol. 72 (2000) 1207-1228.
- [9] R. Sheldon, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1233-1246.
- [10] B. Trost, Science 254 (1990) 1471-1477.
- [11] P. Davey, C. Richardson, C., Newman, B. Hart, Eur. Pat. Appl. 0784043 (1997).
- [12] G. Brunner, Gas Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to the separation processes, Springer, New York, USA (1994).
- [13] I.V. Kozhevnikov, Chem. Rev. 98 (1998) 171-198.
- [14] M.N. Timofeeva, Appl. Catal. A: Gen. 256 (2003) 19-35.
- [15] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 98 (1998) 199-217.
- [16] M. Misono, I. Ono, G. Koyano, A. Aoshima, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1305-1311.

## CAPITULO 2

### ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

## 2.1. Introducción

La necesidad de buscar y generar nuevos procedimientos tecnológicos, que sean sustentables y benignos hacia el medioambiente, es una condición básica y necesaria en el desarrollo de una química racional que contemple al entorno natural, esto es una química verde.

En este sentido, los procesos de catálisis homogénea en reacciones de síntesis orgánica históricamente han empleado compuestos que presentan sitios con acidez tipo Brønsted, tales como el ácido sulfúrico o el polifosfórico pero éstos, debido a las características propias de los procesos donde son utilizados, generan gran cantidad de desechos con un alto impacto ambiental.

En la industria, en particular la farmacéutica, se utilizan procesos muy intensivos que generalmente tienen una relación desechos generados a producto final muy grande, lo cual implica el problema de disponer la gran cantidad de productos intermedios y finales tóxicos cuyo destino último irremediablemente es el medioambiente.

En la búsqueda de mejorar racionalmente un esquema de síntesis química, aplicando principios verdes [1], se observa que el uso de catalizadores heterogéneos abre un abanico de nuevas asociaciones entre diversos y variados campos tecnológicos como son los de materiales, catálisis y síntesis de compuestos con alto valor agregado.

El uso de catalizadores sólidos y la optimización del proceso, bajo un paradigma sustentable, redundan en una marcada economía de recursos, energía y una disminución en la generación de desechos, de modo que está subyacente en este trabajo el aspecto medioambiental y el desarrollo de métodos de reacción que impliquen la aplicación de la mayor cantidad posible de los principios rectores de la química verde.

El desarrollo de nuevos materiales con capacidad catalítica y características ácidas, que cumplan con un diseño predeterminado por nuestro grupo, fue el puntapié inicial para trabajar con heteropoliácidos con estructura Keggin (HPA) [1-3]. Como contrapartida al carácter fuertemente ácido que tienen los HPA máxicos, los mismos presentan baja área superficial (típicamente  $1-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y una baja porosidad (menor de  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Debido a estas pobres características

texturales, así como a su alta solubilidad en solventes polares, es que se intenta inmovilizar los HPA sobre materiales adecuados.

Trabajos previos han demostrado que el ácido tungstofosfórico (TPA) se puede soportar sobre distintos materiales, para su utilización como catalizador de tipo heterogéneo [4-7].

Hay que tener en cuenta que la acidez y la actividad catalítica de los catalizadores inmovilizados dependen fuertemente de las propiedades del soporte, de la concentración de catalizador y de las condiciones del pretratamiento a las que sea sometido el material.

Es importante notar que, para propósitos prácticos, una condición necesaria es que el soporte pueda mantener retenido al catalizador frente al medio en que ocurra la reacción.

Los procesos catalíticos químicos habitualmente suelen clasificarse en catálisis ácida, básica, de oxidación y de reducción. Este trabajo estará enfocado solamente a procesos relacionados con la catálisis ácida.

#### 2.1.1. Catalizadores ácidos

Clásicamente, las reacciones que avanzan por medio de catálisis ácida en fase líquida se llevan a cabo utilizando ácidos minerales, tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , por mencionar los más comunes.

Estos reactivos normalmente presentan las ventajas de su bajo costo, fácil obtención y gran actividad pero, como contrapartida tienen como desventajas, el gran volumen de utilización necesario, los tratamientos a los que deben ser sometidos como paso previo a su eliminación, el alto grado de corrosión que generan en el material del equipamiento con el cual se lleva a cabo el proceso y la gran cantidad de base que requieren para su neutralización.

Otro tipo de compuestos muy utilizados son los ácidos de Lewis, presentándose a continuación algunos ejemplos ilustrativos,  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [8],  $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  [9],  $\text{VCl}_3$  [10],  $\text{LiClO}_4$  [11],  $\text{LiBr}$  [12].

Generalmente, los mismos se utilizan en cantidades estequiométricas, produciéndose por lo tanto grandes volúmenes de residuos y productos secundarios nocivos y de difícil eliminación [13].

Una solución a este problema es el uso de sólidos ácidos. Se pueden citar como ejemplo, ácidos próticos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adsorbido en sílicagel [14],  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [15],  $\text{KHSO}_4$ , y PEG- $\text{SO}_3\text{H}$  [16], las arcillas denominadas Montmorillonitas KSF y K-10 [17], resinas intercambiadoras de cationes, zeolitas [18] y heteropoliácidos (HPAs) [5,19,20].

En particular, los HPAs son sólidos ácidos que presentan gran actividad catalítica y alta selectividad, además de una acidez comparable con la de los súper ácidos. Experimentalmente se demuestra que la cantidad utilizada en las reacciones en que intervienen es significativamente menor que la de los ácidos minerales o de Lewis utilizados en proporciones estequiométricas.

Presentan, además, la importantísima ventaja de no generar problemas de corrosión y polución ambiental, de tener un fácil manejo, relativo bajo costo y poder ser fácilmente separados de la mezcla de reacción, en especial cuando se los emplea en forma heterogénea.

El mecanismo por el cual actúan los HPAs es similar al de los ácidos minerales, es decir, son donadores de protones; Sin embargo, se ha demostrado que los HPAs son capaces de protonar y activar los sustratos de manera más efectiva que los ácidos convencionales, es decir son mejores donantes de protones que éstos [21].

Al poder ser utilizados en catálisis ácida de forma heterogénea [22,23], presentan ventajas innegables con respecto a los catalizadores que operan en condiciones homogéneas, comenzando desde el punto de la sencillez para recuperar y poder reutilizar los catalizadores, hasta el uso de condiciones más suaves, pasando por aumento de selectividad de la reacción.

## 2.2. Introducción a la estructura de los heteropolioxometalatos

Se denominan polioxometalatos a iones poliatómicos que usualmente consisten en tres o más oxoaniones de metales de transición unidos a través de oxígenos, los cuales se comparten para formar grandes redes tridimensionales condensadas. Los metales presentes son los de transición, especialmente vanadio, molibdeno y wolframio.

Los polioxometalatos o polioxoaniones [24], términos usados indistintamente en bibliografía, se pueden dividir arbitrariamente en dos categorías, isopolioxometalatos y heteropolioxometalatos.

Los isopolianiones contienen sólo metales de transición. Si aparecen elementos de los grupos principales, éstos se consideran ligandos y no forman parte de la estructura [25].

Los isopolianiones pueden tener múltiples estructuras, hay especies mixtas con varios tipos de átomos, y en las que un mismo metal puede presentar varios estados de oxidación. En cuanto a los ligandos, aparte de los oxo, es posible encontrar grupos tio y nitrosilo [24].

Se pueden considerar cinco tipos de estructuras de polianiones comunes que ilustran la mayor parte de las características estructurales e isomerismo, con algunas excepciones. Otras estructuras de polianiones se pueden considerar como fragmentos incorporados de estas estructuras básicas.

- Estructuras sin heteroátomo (isopolianiones): Hexametalato  $M_6O_{19}$ .

Normalmente es denominada estructura de Lindqvist. Está formada por cuatro octaedros  $MO_6$  ubicados en un plano unidos a través de sus aristas y dos octaedros uno por encima del plano de los cuatro anteriores y otro por debajo, también unidos al plano a través de las aristas (Figura 2.1.).

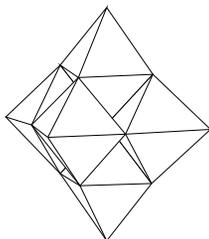


Figura 2.1 Representación poliédrica del isopolianión  $(M_6O_9)^{n-}$

- Estructuras con heteroátomos octaédricos  $XM_6$ . Estructura de Anderson y compuestos derivados

La estructura del polianión se basa en un arreglo de siete octaedros que comparten aristas.

La estructura planar fue propuesta originalmente por Anderson para el heptamolibdato  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ , cuya molécula en realidad no es planar. Posteriormente, Lindqvist describió la estructura curva para  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ , en la que presenta un plano con tres octaedros que comparten aristas y los otros cuatro están compartiendo aristas con estos pero en un plano distinto, dos por arriba y dos por debajo de la línea que une los tres octaedros. La auténtica estructura Anderson se observó para  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  [26]. En estas estructuras los heteroátomos tienen estados de oxidación +2, +3, +4, +6 y +7. Con los estados de oxidación menores, +2 y +3, el anión posee seis protones no ácidos anclados a los oxígenos del octaedro central  $XO_6$  [27] (Figura 2.2.).

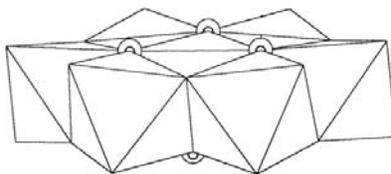


Figura 2.2: Representación de la estructura tipo Anderson correspondiente al heteropolianión planar  $[X^{(III)}Mo_6O_{24}H_6]^{3-}$ .

### 2.2.1. Estructura de los compuestos Keggin

En 1826, J.J. Berzelius genera un precipitado cristalino amarillo al acidificar soluciones conteniendo molibdato y fosfato, éste fue el primer ejemplo de síntesis de un heteropolianión [26].

Keggin, en 1933, utilizando la técnica de difracción de rayos X determina la estructura del anión  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , pasando a denominarse con su nombre las estructuras de tipo  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , donde X es el átomo central pudiendo ser

ocupada esta posición por  $B^{III}$ ,  $Si^{IV}$ ,  $Ge^{IV}$ ,  $P^V$ ,  $As^V$  o metales de transición, y M representa comúnmente a los poliátomos wolframio o molibdeno [27].

La estructura Keggin se genera al ubicar 4 grupos de  $M_3O_{13}$  alrededor de un tetraedro formado por el heteroátomo unido a cuatro puentes oxo.

Cada grupo  $M_3O_{13}$  se encuentra formado por tres octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común que es al mismo tiempo vértice del tetraedro central [28].

Los compuestos Keggin se representan típicamente por la fórmula  $H_{8-x}[XM_{12}O_{40}]$ , donde X es el heteroátomo, x es su estado de oxidación y M es el poliátomo periférico.

En el ácido tungstofosfórico (TPA), el fósforo ( $P^{5+}$ ) y el wolframio ( $W^{6+}$ ) son respectivamente el heteroátomo y el átomo periférico (Figura 2.3.).

Este es uno de los HPAs más importantes en catálisis con aplicaciones industriales.

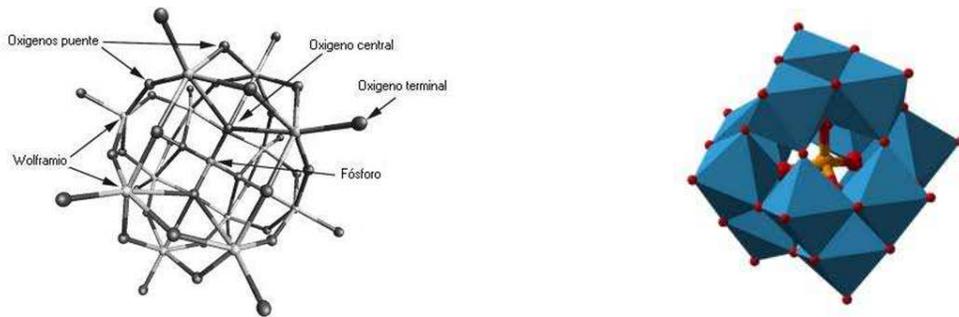


Figura 2.3. Estructura del TPA, en su representación atómica y poliédrica.

Para poder representar la partícula en el espacio se puede analizar el orden estructural que presentan los HPAs [29] (Figura 2.4.).

- Estructura primaria: está constituida por el polianión que forma el cristal iónico; los heteropolianiones Keggin poseen octaedros constituidos por enlaces oxígeno- metal y un heteroátomo en coordinación tetraédrica.
- Estructura secundaria: conforma la celda unidad y se compone por el arreglo tridimensional que presentan el polianión, el o los cationes, y el agua de cristalización.

- Estructura terciaria: corresponde al modo en que se ensamblan las partículas primarias y secundarias e implican factores estructurales que inciden sobre y dictan como será la función catalítica del compuesto, como tamaño de partícula, estructura de poros, distribución de centros ácidos.

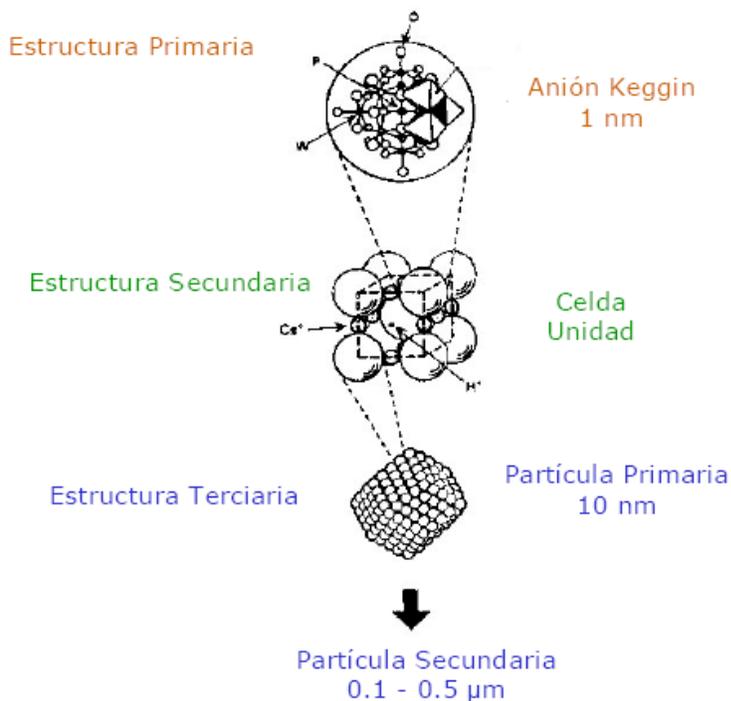


Figura 2.4. Órdenes estructurales para  $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ .

### 2.3. Propiedades relacionadas con la estructura química y aplicación en catálisis.

Los heteropolioxoaniones y sus sales poseen un conjunto de propiedades químicas y estructurales que los hacen especies muy atractivas para ser empleadas como catalizadores.

En primer lugar, son estructuralmente versátiles ya que se pueden obtener fases substituidas con diferentes iones metálicos cuyo número puede ser controlado. Asimismo, un atributo adicional es su inherente estabilidad frente a especies donoras de oxígeno, tales como el  $O_2$  molecular y  $H_2O_2$ .

Algunas ventajas, en cuanto a propiedades químicas y operativas, frente a catalizadores convencionales son las siguientes:

- Alta acidez Brønsted
- Elevado potencial redox
- Estabilidad térmica normalmente alta
- Estabilidad hidrolítica
- No tóxicos
- Reusabilidad

En los últimos años, una gran variedad de heteropolioxometalatos han sido empleados industrialmente como catalizadores heterogéneos para una amplia variedad de reacciones [30], como oxidación de polipropileno e isobutileno a ácidos acrílico y metacrílico, oxidación de hidrocarburos aromáticos [7], polimerizaciones [31] y epoxidación de olefinas [32], además de alquilación de parafinas [33], reacciones de Friedel-Crafts, esterificaciones e hidrólisis

En particular, la catálisis ácida en fase líquida, llevada a cabo mediante heteropolicompuestos, se presenta como un campo de gran crecimiento en los últimos años, tanto en el campo de la investigación como en avances tecnológicos, muchos procesos industriales a gran escala usan actualmente heteropoliácidos (HPA) como catalizadores [34].

### 2.3.1. Aplicación en catálisis

En la Tabla 2.1. Se pueden observar algunos ejemplos; en la misma las reacciones han sido ubicadas en orden decreciente de fuerza ácida necesaria para que se verifiquen.

Tabla 2.1. Ejemplos de reacciones ácidas catalizadas por HPAs.

---

Isomerización de alcanos
Conversión de metanol a olefinas
Alquilación de parafinas
Reacción de Friedel-Craft
Esterificaciones y transesterificaciones
Hidratación de alquenos
Reacción de Diels-Alder

---

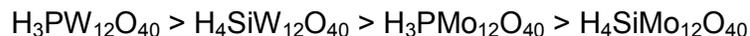
Generalmente, las reacciones ácidas catalizadas por HPAs pueden representarse por un mecanismo convencional tipo de Brønsted, basado principalmente en la presencia de sitios protonados en la estructura del sólido o en la generación de iones hidronio por protonación de las moléculas de agua de coordinación [17,34].

En un caso simple donde se transfiere un protón, el mecanismo puede incluir la protonación del sustrato seguida por la conversión del intermediario iónico en el producto final.



En esta ecuación, S1 y S2 son sustratos y P es producto. De acuerdo a este mecanismo, la actividad catalítica del HPA es función de su fuerza ácida.

Se ha informado por ejemplo que los HPA Keggin decrecen en su fuerza ácida en el siguiente orden, de acuerdo al átomo X o M presente en su estructura [35].



Por lo tanto, cuanto más ácido es el HPA más eficientemente se comporta como donador de protones.

En este punto es interesante notar que los HPAs exhiben mayor actividad catalítica que los ácidos minerales, en términos de constantes de disociación y otros parámetros de acidez como la función de Hammett [36].

En estado sólido, los HPAs muestran un comportamiento de “superácido” (ácidos más fuertes que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100%) según los parámetros de desorción térmica de amoníaco [37].

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.

Este comportamiento se relaciona con la reactividad del compuesto y depende del número de centros ácidos, geometría del heteropolianión, grado de hidratación, tratamiento térmico y la presencia de un soporte [22].

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

Se ha presentado una clasificación del tipo de catálisis involucrada en una reacción catalizada por HPA que suceden en fase heterogénea (Figura 2.5.), tanto para reacciones ácidas como de oxidación, basada en criterios mecanísticos, distinguiéndose tres tipos de mecanismos catalíticos que fueron nombrados como [3]:

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

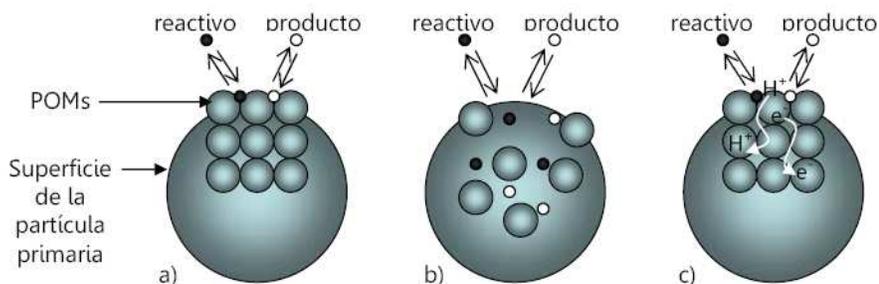


Figura 2.5. Modelos de catálisis para HPA sólidos a) Superficial. b) Másico pseudo líquido. c) Másico tipo II

**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 que se encuentran regidas por procesos de tipo Langmuir-Hinshelwood.

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. En la Figura 2.5 se esquematizan los modelos presentados.

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 rédox,  $e^-$  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.

Tabla 2.2. Modelos de catálisis heterogénea para HPAs [34].

Tipo	Breve descripción	Ejemplo
Superficial	Reacciones comunes de superficie, del tipo Langmuir-Hinshelwood. Velocidad $\propto$ área superficial del catalizador	Isomerización de alcanos Oxidación de aldehídos
Tipo másica I	Fase pseudolíquida, los reactivos se absorben en el seno sólido y reaccionan de manera pseudohomogénea. Velocidad $\propto$ volumen del catalizador (masa)	Deshidratación
Tipo másica II	La reacción ocurre en la superficie, jugando un rol esencial la difusión de $e^-$ y $H^+$ desde el seno del sólido. Velocidad $\propto$ volumen del catalizador (masa)	Deshidrogenación oxidativa Oxidación de $H_2$

En general, la primera etapa de cualquiera de estos procesos involucra la liberación de protones, estando muy relacionadas la actividad y la fuerza ácida.

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 el modelo de catálisis superficial, la actividad catalítica del material depende de la cantidad de sitios ácidos que presente la superficie, siendo por lo tanto la velocidad de reacción proporcional a la cantidad y fuerza ácida de los sitios accesibles al sustrato.

En el caso de moléculas polares, éstas pueden absorberse en el seno de la estructura en grandes cantidades formando HPA-solvatos [3].

Debido a la baja superficie específica de los HPAs, que es del orden de  $1-5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , el proceso de absorción de sustratos polares es mucho más eficaz, en órdenes de magnitud, que la formación de una monocapa en la superficie. Para graficar esta situación, en una reacción ácida todos los protones, tanto los del seno como los de superficie pueden participar en la reacción catalítica.

De forma diferente, los sustratos no polares, como hidrocarburos, son incapaces de absorberse en el seno del HPA, pudiendo interactuar solamente con la superficie del catalizador.

Por esta razón, ambos modelos operan con grandes diferencias de selectividad.

Como se dijo anteriormente, los HPAs presentan muy baja área específica, por lo tanto una estrategia utilizada consiste en inmovilizarlos en soportes que presenten altos valores de esta propiedad. La inmovilización es la que abre las puertas a las aplicaciones de importancia donde se utilizan este tipo de compuestos como catalizadores.

La acidez y la actividad catalítica de los materiales obtenidos al soportar HPAs dependerán fuertemente de las características del soporte o carrier, de la carga de catalizador que acepte y de las condiciones de pretratamiento.

Se utilizan  $\text{SiO}_2$ , alúmina, carbón activado y resinas de intercambio iónico como soportes tradicionales para HPAs. Los soportes básicos como  $\text{MgO}$  conducen normalmente a una descomposición del HPA.

La metodología tradicional para soportar un HPA en sílice, alúmina o carbón activado es por impregnación del soporte desde una solución de concentración conocida.

## 2.5. Nuevos soportes

En los últimos tiempos se han verificado numerosos aportes desde el campo de los materiales y nanomateriales para obtener nuevos compuestos que puedan ser utilizados como soportes, tales como matrices poliméricas, óxidos mixtos y sílices mesoporosas [4,5,21-23].

Estos nuevos compuestos presentan propiedades diferentes a los materiales tradicionales o convencionales. Se pueden nombrar, como ejemplos ilustrativos de las propiedades antedichas, el control del tamaño y la distribución de poros, junto con una disminución de costos de síntesis al emplear precursores de bajo precio.

Este trabajo en particular está dirigido hacia la generación de materiales catalíticos basados en ácido tungstofosfórico soportado en matrices poliméricas constituidas por hidrogeles y en sílices mesoporosas obtenidas por el método de sol-gel.

### 2.5.1. Matrices poliméricas

El uso de matrices poliméricas como soportes e inmovilizadores de catalizadores, ya sean éstos inorgánicos o biológicos, ha demostrado su factibilidad en las últimas décadas.

A pesar de su inestabilidad térmica a altas temperaturas pueden ser utilizadas en reacciones en fase líquida y a temperaturas menores de 120 °C.

El presente trabajo se enfocó en la creación de esferas de hidrogeles de alcohol polivinílico (PVA) entrecruzado con polietilenglicol (PEG), empleando una técnica denominada congelado-descongelado o “freezing-thawing” en inglés [38,39].

Las esferas se obtienen por preparación de una solución acuosa de PVA y PEG con el agregado de TPA. La solución obtenida se gotea lentamente sobre nitrógeno líquido contenido en un vaso Dewar, en el seno del cual se forman las esferas. Luego de su formación, las esferas se descongelan lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

En la preparación se estudia principalmente el efecto del grado de polimerización de los precursores, utilizando PEG de distinto peso molecular promedio y variando la cantidad de TPA adicionado.

### 2.5.2. Sílices mesoporosas obtenidas por el método de sol-gel.

Los materiales mesoporosos han sido y son ampliamente estudiados, se definen por poseer diámetros de poro en el orden de 2 a 50 nm. Estos sistemas normalmente presentan, al mismo tiempo, una gran área superficial específica que se encuentra en el orden de 100 a 600 m<sup>2</sup>/g. La obtención de estos materiales se puede realizar por síntesis química haciendo uso del proceso sol-gel.

El proceso sol-gel representa una poderosa alternativa para la preparación de nuevos materiales, en nuestro caso particular silíceos.

Este proceso consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida las cuales son suficientemente pequeñas como para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido que presenta al menos dos fases, conformadas por una fase sólida que define una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. En el desarrollo de un sol-gel, los precursores más comúnmente utilizados son los alcóxidos metálicos, los cuales a través de reacción de hidrólisis, reaccionan con agua, condensando y polimerizando hasta conducir a un óxido metálico amorfo, conocido como alcogel.

Después de la transición sol-gel, la fase solvente se puede remover de los poros de la red fácilmente.

Si el solvente se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel.

Si se remueve el solvente utilizando una evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel.

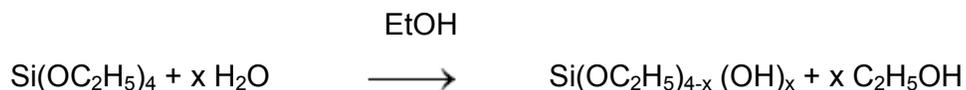
La remoción del solvente tiene efectos drásticos en las propiedades del producto final. Por ejemplo, los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos, los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos.

El término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional. Este proceso ofrece

muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos.

Poder construir estructuras de soporte inertes con inclusión de especies químicas metálicas permite obtener sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. En particular, es de gran interés el estudio de las propiedades catalíticas de estos materiales compuestos.

Una matriz de silica-gel puede prepararse a partir de la polimerización sol-gel de un alcóxido de silicio, por ejemplo  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetraetilortosilicato (TEOS). La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente alcohol etílico (EtOH), como se esquematiza en la siguiente reacción:



En el transcurso de la misma se generan grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio. La hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , lo cual en realidad no ocurre.

Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxi,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ , para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final puede regenerarse agua o etanol.

Este tipo de reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en presencia de catalizadores ácidos o básicos mediante reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas.

Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, los mismos se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles.

Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales, en este punto del proceso de gelación la viscosidad se incrementa de manera notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material.

Cuando se remueve el solvente por evaporación para formar xerogeles, se espera que el material colapse a una red con enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos -OR y -OH que entran en

contacto. Las diferentes estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de remover el solvente que puede ser lenta para el catalizador ácido o rápida para el catalizador básico.

Debido a las altas áreas específicas que se pueden obtener en los materiales preparados mediante esta metodología, es que se plantean como candidatos factibles en su uso como soporte de catalizadores que posean bajas áreas específicas, como es el caso de los HPAs. Los materiales obtenidos por la técnica de sol-gel poseen características interesantes para la fijación de HPAs, ya que permiten balancear las propiedades superficiales para lograr una inmovilización y capacidad catalítica adecuada [6,7,40-41].

En este trabajo se obtuvieron nuevos materiales conformados por sílice y ácido tungstofosfórico, empleando el método sol-gel.

El compuesto portador de silicio empleado fue el tetraetilortosilicato (TEOS) y se utilizó en combinación con un agente químico como el polietilenglicol (PEG) que actuó como formador de poros.

La formación de mesoporosidad en la sílice se logra con la adición de agentes porógenos (AP) en el medio de síntesis, en el cual se da una interacción entre silicatos libres y el porógeno, lo que conduce a la formación de micelas híbridas. La presencia de tales micelas en el medio hace que los silicatos en exceso condensen a su alrededor dando como resultado un material silíceo con un esqueleto orgánico.

La posterior remoción del material orgánico, mediante extracción con solventes o calcinación, da origen a una estructura sólida porosa basada en un arreglo regular o irregular de canales definidos por paredes de sílice [42,43].

La interacción entre el porógeno y los silicatos para la formación de la porosidad en el material depende de la naturaleza de dicho agente formador de poros, la cual puede ser electrostática, típica de compuestos aniónicos y catiónicos, o inducida por puentes de hidrógeno en forma directa o coordinada en el caso de compuestos no iónicos.

Las ventajas de usar compuestos no iónicos (neutros) con relación a aquellos que involucran interacciones electrostáticas, tales como su fácil remoción y la

tendencia a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, ayuda a mejorar la estabilidad y la textura porosa [44].

Para la síntesis de sílices porosas se han utilizado tradicionalmente surfactantes no iónicos tales como Triton X-100 ( $C_8H_{17}(C_6H_4)(EO)_{10}H$ ), Brij 56 ( $C_{16}H_{33}(EO)_{10}H$ ), Pluronic F108 (PEO-PPOPEO) [7,8].

La mayor desventaja de estos surfactantes es su alto costo y la necesidad de importarlos debido a que ninguno es producido localmente.

Por estas diversas razones, se postula el empleo de formadores de poros no surfactantes de bajo costo, en particular el uso de PEG como porógeno no iónico para la generación de materiales silíceos mesoporosos en los cuales se pueda inmovilizar heteropoliácidos con estructura Keggin, sin que en el proceso se produzca descomposición de su estructura primaria, que podría traer aparejada la pérdida de sus propiedades catalíticas.

## 2.6. Aplicación de los materiales obtenidos a reacciones de interés

### 2.6.1. Esterificación catalítica de Fischer

La esterificación de Fischer-Speier o esterificación de Fischer es un tipo especial de esterificación, que consiste en la formación de un éster por reacción de un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido. La reacción fue descrita por vez primera por Emil Fischer y Arthur Speier en 1895 [45].

La mayoría de ácidos carboxílicos son aptos para la reacción, el alcohol utilizado debe ser generalmente un alcohol primario o secundario, ya que los alcoholes terciarios son susceptibles a la eliminación, generando compuestos insaturados, y los fenoles suelen ser muy poco reactivos para dar rendimientos útiles. La principal desventaja de la acilación directa es el equilibrio químico desfavorable, el cual puede ser remediado con un gran exceso de uno de los reactantes, o por eliminación del agua formada en la reacción.

En el presente trabajo se estudió la esterificación entre el ácido acético y el alcohol 2-etil hexílico (Figura 2.6.), en presencia de los catalizadores basados en ácido tungstofosfórico soportado en matrices poliméricas, en ausencia de solvente.



Figura 2.6. Síntesis de acetato de 2-etilhexilo.

La acilación directa de los alcoholes con ácidos carboxílicos se prefiere sobre las acilaciones con anhídrido acético debido al criterio de economía de átomos, y también respecto a las acilaciones con cloruro de acilo, ya que es éste es sensible a la humedad y se puede generar  $\text{Cl}^-$ , residuo no deseable.

Los HPAs soportados han demostrado ser catalizadores efectivos para esta reacción.

El acetato de 2-etilhexilo, más allá de su simpleza química, presenta interesantes características, aplicables al laboratorio y la industria; es térmicamente estable en un rango amplio de temperaturas sin sufrir reacciones de polimerización, es inmisible en agua y miscible en muchos disolventes comunes como alcoholes, cetonas, aldehídos, éteres, glicoles, éteres de glicol e hidrocarburos tanto aromáticos como alifáticos, es relativamente polar y tiene un alto poder como disolvente de la nitrocelulosa y muchas resinas naturales y sintéticas.

Estas propiedades hacen que el compuesto sea utilizado en formulaciones de pinturas y recubrimientos, y se emplea también como aditivo en productos de limpieza y removedores de pinturas. Por otra parte, al no ser tóxico y presentar un suave aroma a peras se puede utilizar como aditivo en la industria de perfumes y de jugos. Además, es biodegradable, por lo que presenta buenas características como disolvente sustentable.

A continuación se resumen sus aplicaciones más destacadas.

- Disolvente en la industria del cuero y pinturas.
- Dispersante en organosoles vinílicos.
- Agente coalescente en industria de pinturas al látex.
- Disolvente en perfumería.

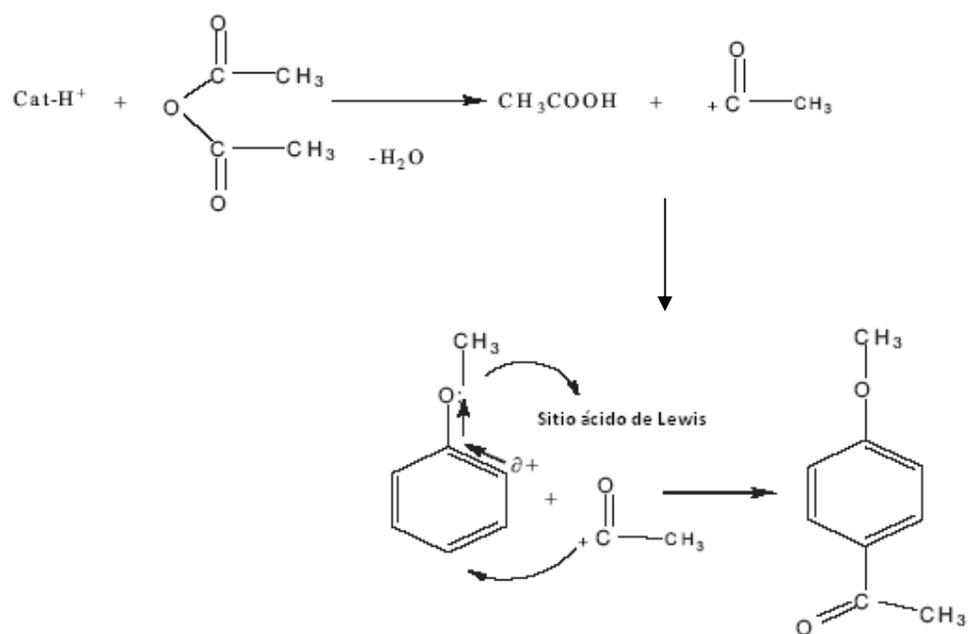
- Coadyuvante en la fabricación de productos químicos agrícolas como herbicidas, insecticidas y fungicidas

### 2.6.2. Acilación Friedel-Crafts sobre anillos aromáticos

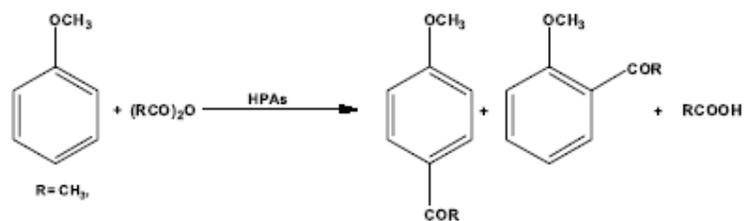
La reacción consiste en la introducción del grupo acilo -COR, sobre un anillo aromático para la obtención de cetonas. Es una de las reacciones de sustitución aromática más empleadas, la misma ocurre sin reagrupamientos [46-50].

El mecanismo de la acilación de Friedel-Crafts se basa en el ataque sobre el anillo aromático de un electrófilo reactivo, en este caso un catión de acilo estabilizado por resonancia. A diferencia de las alquilaciones, las acilaciones nunca proceden más de una vez en un anillo, debido a que el acilbenceno producido es siempre menos reactivo que el material de partida no acilado.

Las reacciones de acilación son sustituciones electrofílicas donde los sitios con acidez de tipo Brønsted son los responsables de la formación del agente acilante  $R-CO^+$ . Por esta razón, se consideró que la actividad de un grupo de catalizadores como los que se han desarrollado dependa del número y la fuerza de sus sitios ácidos. El mecanismo propuesto involucra la formación de un intermediario acilo (Esquema 2.7.), generado por adsorción del anhídrido acético sobre el catalizador, el cual posee sitios con acidez de Brønsted, luego la reacción transcurre en la fase líquida dando el producto final, como se muestra en el Esquema 2.8. [51].



Esquema 2.7. Mecanismo propuesto para la reacción de acilación del anisol por medio de anhídrido acético en presencia de catalizadores con sitios ácidos de Bronsted.



Esquema 2.8. Reacción de acilación del anisol por medio de anhídrido acético.

Generalmente, la acilación del anisol es muy selectiva, dando como producto p-metoxifenona (p-MOAP), lo cual se explica por las restricciones estéricas que impone el grupo metoxi sobre la posición orto.

Una vía simple de síntesis de p-metoxifenona (p-MOAP) se basa en la acilación de Friedel-Craft de anisol utilizando anhídrido acético como agente acilante.

El producto obtenido es una materia prima en cosmética, utilizado en perfumes, saborizantes, aceites esenciales y como antiséptico y anestésico local.

Se puede utilizar como material de partida en la producción de isoeugenol para la manufactura de vainillina.

Derivados de p-metoxifenona son ampliamente usados en perfumería y saborizantes, para formular atrayentes de insectos, absorbentes de radiación UV y biocidas.

También es utilizado en la manufactura de estabilizantes y antioxidantes para plásticos y hules.

## Referencias

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Science Publications, Oxford (1998).
- [2] I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 3-18.
- [3] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113-221.
- [4] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125-139.
- [5] V.D. Monopoli, L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 331-336.
- [6] S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C.H.F. Peden, *Catal. Today* 55 (2000) 117-124.
- [7] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- [8] D. Subhas Bose, L. Fatima, H. Mereyala, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 587-590.
- [9] M. Zhang, Y. Li, *Synth. Commun.* 36 (2006) 835-841.
- [10] G. Sabitha, G. Reddy, K. Reddy, J. Yadav, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 6497-6499.
- [11] J. Yadav, B. Reddy, R. Srinivas, C. Venugopal, T. Ramalingam, *Synthesis* (2001) 1341-13445.
- [12] G. Maiti, P. Kundu, C. Guin, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 2757-2758.
- [13] K. Wilson, J. Clark, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1313-1319.
- [14] P. Salehi, M. Dabiri, M. Zolfigol, L. Fard, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 2889-2891.
- [15] S. Tu, F. Fang, C. Miao, H. Jiang, Y. Feng, D. Shi, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 6153-6155.
- [16] X. Wang, Z. Quan, F. Wang, M. Wang, Z. Zhang, Z. Li, *Synth. Commun.* 36 (2006) 451-456.
- [17] A. Mitra, K. Banerjee, *Synlett* (2003) 1509-1511.
- [18] U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati, *Micropor. Mesopor. Mat.* 107 (2008) 16-22.
- [19] M. Heravi, F. Bakhtiari, F. Bamoharram, *Catal. Commun.* 7 (2006) 373-376.
- [20] E. Rafiee, F. Shahbazi, *J. Mol. Catal A: Chem.* 250 (2006) 57-61.
- [21] M.N. Timofeeva, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 19-35.
- [22] I. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37 (1995) 311-352.

- [23] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 98 (1998) 199-218.
- [24] J.M.M. Horcajo, Tesis, URV, España, 2003; [www.tdx.cesca.es/tesis\\_URV](http://www.tdx.cesca.es/tesis_URV).
- [25] Y.P. Jeannin, Chem. Rev. 98 (1998) 51-76.
- [26] P. Gouzerh, M. Che, L'Actualité Chimique 298 (2006) 1-14.
- [27] J.F. Keggin, Proc. Royal Soc. London Series 144 (1934) 75-100.
- [28] B. Török, Á. Molnár, N. Balogh, I. Kiricsi, I. Pálkó, L. Horváth, Appl. Catal. A: Gen. 158 (1997), L17-L25.
- [29] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, J. Molec. Catal. A: Chem. 262 (2007) 67-76.
- [30] D.H. Killefer, A. Linz, Molybdenum Compounds, Interscience, New York, 87-94 (1952).
- [31] M.M. Marisic, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 2312; British Patent (I.C.I. Ltd.) 1, 167, 732, 1969.
- [32] J.W. Klinkenberg, (Shell Oil Co.), U.S. Patent 2, 982,799, 1961.
- [33] V.S. Sergienko, V.N. Molchanov, M.A. Porai-Koshits, Sov. J. Coord. Chem. 5 (1979) 740-746.
- [34] I.V. Kozhevnikov, Catalysis by polyoxometalates en Catalysts for fine chemical synthesis, Vol. 2, Wiley & Sons, Chichester, England, 216.
- [35] I.V. Kozhevnikov, Russ. Chem. Rev. 56 (1987) 811-825.
- [36] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J. Amer. Chem. Soc. 54 (7) (1932) 2721-2739.
- [37] A. Jones, B. McNicol, Temperature-programmed reduction for solid materials characterization, Marcel Dekker, New York (1986).
- [38] L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, Stud. Surf. Sci. Catal. 143 (2002) 731-738.
- [39] U. Prüsse, B. Fox, M.F. Bruske, J. Breford, K.D. Vorlop, Chem. Ing. Technol. 21 (1998) 29-39.
- [40] R. Vacassy, R.J. Flatt, H. Hofmann, K.S. Choi, R.K. Singh, J. Colloid Interface Sci. 227 (2000) 302-315.
- [41] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F.J. Romero, J. Colloid Interface Sci. 269 (2004) 394-402.
- [42] R. Vacassy, R.J. Flatt, H. Hofmann K.S. Choi, R.K. Singh, J. Colloid Interface Sci. 227 (2000) 302-315.
- [43] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, F.J. Romero, J. Colloid Interface Sci. 269 (2004) 394-402.
- [44] P.J. Dale, J. Kijlstra, B. Vincent, Langmuir 21 (2005) 12250-12256.

- [45] E. Fischer, A. Speier, *Chemische Berichte* 28 (1895) 3252–3258.
- [46] M. Kawamura, D. Cui, T. Hayashi, S. Shimada, *Tetrahedron Lett.* 44 (42) (2003) 7715-7717.
- [47] M. Gopalakrishnan, P. Sureshkumar, V. Kanagarajan, J. Thanusu, *Catal. Commun.* 6 (12) (2005) 753-756.
- [48] M.L. Kantam, K.V.S. Ranganath, M. Sateesh, K.B. Shiva Kumar, B.M. Choudary, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 225 (1) (2005) 15-20.
- [49] E.G. Derouane, C.J. Dillon, D. Bethell, S.B.D. Hamid, *J. Catal.* 187 (1999) 209-218.
- [50] K. Gaare, D. Akporiaye *J. Molec. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 177-187.
- [51] T. Cseri, S. Bekassy, F. Figueras, E. Cseke, L. C. de Ménorval, R. Dutrarte, *Appl. Catal. A: Gen.* 132 (1995) 141-155.

# CAPITULO 3

## EXPERIMENTAL

### 3.1. Reactivos empleados

- Acetonitrilo: Carlo Erba (grado HPLC).
- Ácido acético glacial: (Anal Quim).
- Ácido tungstofosfórico (Fluka).
- Ácido clorhídrico (Anedra).
- Alcohol polivinílico de peso molecular 35000 dalton (Fluka).
- Alcohol 2-etil hexílico.
- Anhídrido acético (Anedra).
- Anisol (Merck).
- Diclorometano: Anedra (RA ACS).
- Etanol absoluto: Carlo Erba (99,99% p/V).
- Etanol: Soria (96% p/V).
- Éter etílico: Dorwil (PA ACS).
- Polietilenglicol de peso molecular 400 Da: Riedel-de Haën.
- Polietilenglicol de peso molecular 2000 Da: Riedel-de Haën.
- Polietilenglicol de peso molecular 6000 Da: Riedel-de Haën.
- Tetraetoxisilano: Aldrich (99,9%).
- Tolueno: Carlo Erba (PA).

### 3.2. Preparación de los materiales catalíticos

El uso de procesos catalíticos ácidos estequiométricos en fase homogénea se encuentra directamente relacionado a la producción de una gran cantidad de desechos corrosivos y tóxicos, en conjunto con la necesidad de utilizar grandes cantidades de base para neutralizarlos, con las consiguientes limitaciones de sustentabilidad.

Por lo tanto, el desarrollo de reacciones catalizadas en fase heterogénea y con alto grado de incidencia de “concepción verde” se vuelve de fundamental importancia, al permitir el desarrollo de nuevas tecnologías sustentables y una disminución de costos asociada a la menor cantidad de residuos generados.

Trabajos previos han demostrado que el uso de ácido tungstofosfórico (TPA) soportado sobre diversos materiales es una alternativa viable para llevar a cabo este tipo de reacciones [1-3].

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

Es importante notar que, para propósitos prácticos, una condición necesaria es que el soporte pueda mantener retenido al catalizador frente al medio en que ocurra la reacción.

### 3.2.1. Obtención de hidrogeles de alcohol polivinílico (PVA), polietilenglicol (PEG), y ácido tungstofosfórico (TPA) como componente catalíticamente activo

Un polímero es una molécula de gran tamaño formada por cientos o miles de unidades repetitivas llamadas monómeros, los que son capaces de formar al menos dos enlaces [4].

Los materiales de base polimérica se presentan como un tipo interesante de soportes para su uso, tanto en catálisis inorgánica como orgánica y generando un área de desarrollo tecnológico, que en los últimos años ha visto un gran despliegue.

Distintos mecanismos y métodos se han estudiado para incorporar moléculas dentro de polímeros sin que éstas pierdan sus características de interés. Los métodos reseñados van desde impregnación en equilibrio mediante soluciones de distinta concentración a la construcción del catalizador dentro de la red polimérica [3,5-7].

El alcohol polivinílico es una sustancia que ha despertado un gran interés en el campo de materiales [8,9], es utilizado en biotecnología para encapsular enzimas y microorganismos y actualmente se encuentra muy difundido en la industria farmacéutica y veterinaria como soporte para liberación lenta de fármacos [10-13].

Posee una estructura química que es relativamente simple como se puede observar en la Figura 3.1., presentando grupos hidroxilo terminal.

No se presenta como alcohol vinílico, que es el monómero, ya que éste es inestable y forma por rearrreglo su tautómero, el acetaldehído.

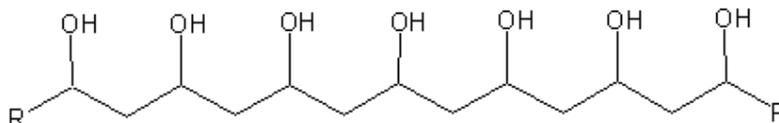


Figura 3.1. Estructura química del PVA.

El alcohol polivinílico es producido industrialmente por polimerización de acetato de vinilo a acetato de polivinilo (PVAc), seguido de una hidrólisis a PVA con liberación de los grupos acetato. Esta reacción no es completa, por lo tanto los polímeros de PVA siempre presentan alguna proporción de PVAc.

Esta proporción entre PVA y PVAc se denomina grado de hidrólisis, el cual mide la extensión de la reacción de polimerización. Es por esta razón que el PVA siempre se considera como un copolímero de PVA y PVAc.

El grado de hidrólisis o, lo que es lo mismo, el contenido de grupos acetato tiene fuertes implicancias en las propiedades químicas, la solubilidad y la cristalización del alcohol polivinílico, ya que debe ser entrecruzado para generar estructuras estables.

Por otro lado, un hidrogel se puede describir como una red de polímero entrecruzado que presenta un carácter hidrofílico y que, a la vez, puede hincharse en alguna medida (swelling) al estar en contacto con agua, permaneciendo insoluble gracias a la presencia de los entrecruzamientos [10].

El alcohol polivinílico puede entrecruzarse de diversas maneras. En literatura se presentan gran variedad de métodos como, por ejemplo, el empleo de un agente bifuncional que genere uniones entre distintas cadenas de PVA; sirven como ejemplo, moléculas como el glutaraldehído, acetaldehído, formaldehído y otros monoaldehídos en presencia de ácido sulfúrico, acético o metanol [9].

Un aspecto no deseado de esta técnica utilizando entrecruzadores químicos es la presencia de residuos de la reacción, los cuales ocasionan la necesidad de hacer extracciones posteriores.

Otra técnica que se utiliza para crear la red de polímero es la irradiación con rayos gamma, teniendo como ventaja principal sobre el método anterior la ausencia de contaminantes.

Un tercer método se basa en la formación de entrecruzamientos físicos, denotando con el término físico el tipo de interacción sobre el que se desarrolla la estructura [14].

Esta clase de hidrogeles se denominan de entrecruzamiento físico y se desarrollan a partir de interacciones del tipo puente hidrógeno, las cuales generan zonas de un cierto carácter cristalino, que proporcionan sitios con rigidez estructural desde los cuales se expande la matriz.

Las soluciones acuosas de PVA presentan la característica de generar una gran cantidad de núcleos cristalinos, que van a proveer a la matriz de ciertas características, tales como un alto grado de hinchamiento, naturaleza elástica y una alta fortaleza mecánica [10].

Los hidrogeles de entrecruzamiento físico se pueden a su vez obtener de diversas maneras, pero la que más interés reviste para el propósito de este trabajo es el método de congelado-descongelado.

El método propuesto se basa en enfriar la solución de polímero de manera tal de favorecer la generación de regiones cristalinas en la matriz.

La estructura cristalina del PVA, a nivel molecular, fue discutida en detalle en los años 50 del siglo pasado [15]. Se describen los cristalitas de PVA como una estructura de hebras dobles unidas entre sí por puentes hidrógeno, a los cuales colaboran las interacciones de van Der Waals entre las hebras.

Si una estructura química como la del PVA es plegada sobre sí misma, genera zonas ordenadas, que como se explicó anteriormente se denominan cristalitas. Las mismas se encuentran diseminadas entre las zonas amorfas de la matriz [10].

En este trabajo, para obtener las matrices poliméricas por medio de la técnica de congelado-descongelado, se utilizó alcohol polivinílico y se procedió a entrecruzarlo usando polietilenglicol (PEG) como copolímero.

En una primera mirada, el polímero conocido como polietilenglicol o PEG parece ser una simple molécula, con estructura de la forma  $H-[O-CH_2-CH_2-]_n-OH$  [16], donde  $n$  es el número de unidades repetidas.

La estructura química se esquematiza en la Figura 3.2.

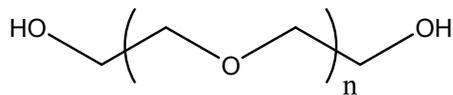


Figura 3.2. Estructura química del PEG.

Debido a su aparente simplicidad, esta molécula es foco de mucho interés en la comunidad biotécnica y biomédica [17],

Estos materiales están disponibles en una amplia variedad de pesos moleculares, variando su presentación desde estado líquido a temperatura ambiente (PEG 200 a 600), semisólidos (PEG 1500), sólidos semicristalinos (PEG 3000 a 20000 y superiores).

Es necesario hacer énfasis en que los polímeros no existen como especies singulares de peso molecular, sino como una distribución de pesos moleculares, aunque la polidispersidad del PEG comercial es razonablemente estrecha. El PEG es producido a través de polimerización aniónica del óxido de etileno para producir estructuras poliéter que poseen grupos hidroxilo en ambos extremos de la cadena final.

El presente trabajo estudia la preparación, mediante la técnica de congelado-descongelado, de materiales basados en ácido tungstofosfórico (TPA) soportado en hidrogeles de alcohol polivinílico (PVA), al que se adiciona polietilenglicol (PEG) de distinto peso molecular.

#### 3.2.1.1. Obtención de hidrogeles - Experimental

En la preparación de la matriz polimérica, se procedió a la obtención de pequeñas esferas de 2 mm de diámetro promedio, conteniendo el catalizador. La geometría elegida permite aplicación general en reactores tradicionales.

Para generar esferas con suficiente estabilidad mecánica se utilizó alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de al menos 98% y un peso molecular de 35000 Dalton, el que permitió obtener esferas de adecuada estabilidad mecánica. El peso molecular del polietilenglicol utilizado como copolímero fue de 400, 2000 y 6000 Dalton.

Las soluciones conteniendo PVA y PEG se prepararon a partir de la disolución de los mismos en agua destilada, fijándose una relación másica PVA:PEG de 1:1 y una concentración en la solución final de 10% p/p de cada uno, con agitación magnética y a 90 °C de temperatura para asegurar una completa disolución de los compuestos.

Para preparar los catalizadores se operó de manera similar, pero se procedió al agregado de ácido tungstofosfórico, manteniendo la agitación continua durante 1 h hasta obtener una mezcla homogénea.

La cantidad de TPA incorporada se fijó con el objetivo de obtener concentraciones de 20 y 40 % en el material final.

Luego de la obtención de una mezcla homogénea, la misma se dejó gotear en caliente y lentamente sobre nitrógeno líquido, el cual se usa como medio de congelación rápida.

Todo el sistema se encontraba contenido en un vaso Dewar, el cual garantizó que la evaporación del nitrógeno y el posterior descongelado tuviera lugar a una velocidad lenta.

Las esferas obtenidas de esta manera se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h y, a continuación, se las sometió a un tratamiento térmico a 70 °C durante 24 h.

En la Tabla 3.1 se resume la denominación de los materiales obtenidos, la cual relaciona el peso molecular de cada PEG utilizado y el contenido de TPA en la matriz.

Tabla 3.1. Nomenclatura de las muestras basadas en polímeros de PVA-PEG.

TPA %	P4	P20	P60
TPA 0%	P4W00	P20W00	P60W00
TPA 20%	P4W20	P20W20	P60W20
TPA 40%	P4W40	P20W40	P60W40

### 3.2.2. Obtención de sílices mesoporosas a partir de tetraetilortosilicato (TEOS), utilizando polietilenglicol como formador de mesoporos y TPA como catalizador.

La sílice es un material de naturaleza inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ), que resulta de la policondensación de los grupos silanol ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) del ácido silícico ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Durante su formación, el precursor de silicio puede someterse a interacción con agentes porógenos o tensoactivos cuando se adicionan al medio de reacción. Estas sustancias poseen la facultad de formar micelas que, durante la reacción de condensación, son atrapadas por la creciente red inorgánica de siloxanos. Como resultado, se obtiene un material híbrido cuyo esqueleto orgánico, formado por las micelas de tensoactivo, puede ser removido por extracción con solventes o calcinación, para dar origen a una estructura sólida basada en un arreglo regular o irregular de canales definidos por paredes de sílice.

Gracias a su naturaleza química, las sílices son ampliamente usadas en procesos de separación y adsorción de moléculas, biomedicina y encapsulación, ensambles moleculares, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de fluidos supercríticos, aditivos en pinturas, cargas reforzantes en caucho sintético, tecnología de membranas e ingeniería molecular, electrónica y óptica, tratamiento de superficies químico-mecánico (acabado espejo), y una aplicación industrial muy importante es su uso como soporte de catalizadores químicos o biológicos para utilizar en catálisis heterogénea.

Para todas estas aplicaciones se requiere que la sílice presente alta área superficial y porosidad. Además, para algunas de estas aplicaciones, la sílice debe tener una morfología de partícula específica [18-23].

La formación de meso y macro porosidad en la sílice se logra con la adición de uno o varios tensoactivos en el medio de condensación. Los tensoactivos de uso convencional son de naturaleza diversa: iónicos, aniónicos, aminas, entre otros, y su selección depende de las características morfológicas logradas por las micelas formadas durante la reacción para obtener una estructura porosa deseada. Estudios recientes muestran las ventajas de usar tensoactivos no iónicos o neutros, ya que es sencilla su remoción mediante extracción con solventes no corrosivos o calcinación, además de la tendencia de los tensoactivos neutros a

producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, lo cual mejora la estabilidad y la textura porosa de las matrices obtenidas [19].

### 3.2.2.1. Preparación de los materiales basados en sílice mesoporosa

Los soles de sílice se obtuvieron utilizando 150 mmol (34 ml) de tetraetilortosilicato como precursor de silicio el compuesto (TEOS), y 1050 mmol (62 ml) de etanol absoluto (99,99% p/V), esto es relación molar 1:7, y el agregado de 1,5 ml de HCl 0,15 M como catalizador del proceso de hidrólisis. Todo el procedimiento se realizó dentro de una cámara cerrada en atmósfera de nitrógeno.

El sistema se dejó hidrolizar bajo agitación magnética y a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se agregó ácido tungstofosfórico en cantidades prefijadas para obtener concentraciones de TPA en el material final de 10 y 30 %p/p en el sólido final. Simultáneamente, se agregó polietilenglicol (PEG), también en dos niveles de concentración, de modo de lograr un contenido de 10 y 30 %p/p en el sólido.

El sistema se mantuvo con agitación magnética y a temperatura ambiente durante 3 h, y luego se dejó madurar y evaporar el solvente durante 72 h, hasta la obtención de un material vítreo, que a continuación se procedió a reducir a polvo. Posteriormente, se lavó el sólido con agua para eliminar el PEG y liberar los poros y, luego, se secó el material obtenido en mufla a 140 °C durante 6 h.

El polietilenglicol se utilizó como formador de poros y se probaron tres pesos moleculares distintos, siendo éstos 400, 2000 y 6000 dalton, que se identificarán L, M y H, respectivamente, por las iniciales de las palabras inglesas Low, Medium y High, haciendo referencia al incremento en el tamaño de las cadenas de PEG.

Se obtuvieron así doce muestras distintas con variación de la concentración de catalizador y de formador de poro. La nomenclatura de las muestras está indicada en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Nomenclatura de las muestras de TPA en sílices preparadas usando diferentes PEG como agente formador de poros.

Nombre	Composición de las muestras	Nombre	Composición de las muestras
1W	PEG L 10%, TPA 10%	7W	PEG M 30%, TPA 10%
2W	PEG L 10%, TPA 30%	8W	PEG M 30%, TPA 30%
3W	PEG L 30%, TPA 10%	9W	PEG H 10%, TPA 10%
4W	PEG L 30%, TPA 30%	10W	PEG H 10%, TPA 30%
5W	PEG M 10%, TPA 10%	11W	PEG H 10%, TPA 10%
6W	PEG M 10%, TPA 30%	12W	PEG H 30%, TPA 30%

### 3.3. Equipamiento utilizado

Analizador de área superficial y porosidad: Equipo Micromeritics Accusorb ASAP 2020.

Difractómetro de rayos X (DRX): Equipo Philips PW-1714; Radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5417 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni.

Espectrofotómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR): Equipo Bruker IFS 66.

Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz con cámara de reflectancia difusa, esfera integradora de 73 mm de diámetro y superficie interna de BaSO<sub>4</sub>.

Cromatógrafo gaseoso: Equipo Perkin-Elmer autosampler, equipado con una columna capilar HP5 no polar (Crosslinked 5% PH M& siloxane) y un detector FID.

Microscopio de barrido electrónico (SEM): Equipo Philips Modelo 505, voltaje 14-20 Kv, equipado con una sonda de análisis de dispersión de rayos X (EDAX).

Titulador potenciométrico Metrohm Titrino Basic 794 con electrodo LL Solvotrode.

Analizador termogravimétrico: Equipo Shimadzu TGA-50H.

Espectrómetro de resonancia magnética nuclear: Equipo Bruker 500.

Espectrómetro de resonancia magnética nuclear: Equipo Mercury Plus 300 Varian.

Espectrofotómetro de absorción y emisión atómica: Equipo IL457, Instrumentation Laboratory Inc.

### 3.4. Técnicas de caracterización

Los nuevos materiales catalizadores preparados se caracterizaron textural, térmica y fisicoquímicamente mediante diferentes técnicas.

#### 3.4.1. Difracción de polvos por Rayos X (XRD)

Es un método de análisis no destructivo que es frecuentemente utilizado para caracterizar sustancias cristalinas.

Se fundamenta en la medición de la dispersión de los rayos X ocasionada por la presencia de una distribución ordenada de átomos en una red cristalina.

Una red cristalina se puede definir como la distribución regular y tridimensional de átomos en un material, la que genera planos paralelos separados unos de otros por una distancia “d”, que varía de acuerdo a la naturaleza y estructura del material. Estos planos se presentan en diferentes orientaciones espaciales, mostrando una distancia interplanar “d” específica.

Si un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda  $\lambda$ , similar a las distancias que separan los centros de dispersión, incide sobre los planos de una red cristalina en un ángulo  $\theta$ , el fenómeno de difracción se produce si, y solo si, cuando la distancia atravesada por los rayos reflejados desde los sucesivos planos difiere en un número entero “n” de longitudes de onda. Esta situación se denomina interferencia de tipo constructivo).

La ley de difracción de Bragg [24], establece que la interferencia constructiva se producirá cuando:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad [25]$$

Esta ecuación relaciona el espacio interplanar “d” en un cristal, con la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X incidentes, siendo n el orden de la reflexión y  $\theta$  el ángulo de incidencia de los rayos X. En la Figura 3.3. se puede observar un esquema de difracción para el modelo de la ley de Bragg.

El difractómetro de polvos normalmente posee una geometría de tipo Bragg-Brentano, en la que el contador electrónico puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X.

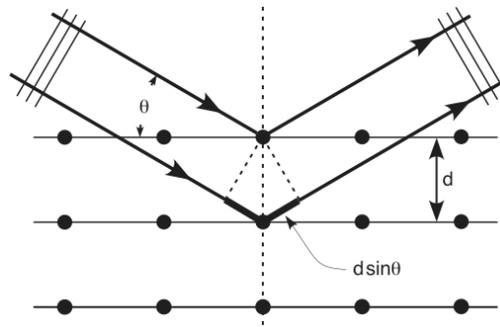


Figura 3.3. Esquema de funcionamiento de un difractómetro de polvos.

Cuando la muestra gira un ángulo  $\theta$ , el contador gira  $2\theta$ ; este movimiento es el que hace que el difractómetro se denomine “Difractómetro de dos círculos”.

La muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está sincronizada en la relación anterior 2:1 con el detector.

El registro gráfico o difractograma consiste en picos distribuidos en función de los valores angulares  $2\theta$ , representando las reflexiones correspondientes a la estructura cristalina.

Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes.

La medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo  $\theta$  incidente, conduce a un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

Variando el ángulo de incidencia  $\theta$ , las condiciones de la ley de Bragg se cumplen para diferentes espaciados “d” en materiales policristalinos.

La cantidad de información que es posible extraer depende de la naturaleza de la microestructura de la muestra y puede ser, grado cristalino, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura, complejidad de la estructura del cristal, número de átomos en la celda unidad asimétrica, volumen de la celda unidad.

Los perfiles de líneas de difracción que se observan en un diagrama de difracción de polvos por DRX son distribuciones de intensidades  $I$  en función de  $2\theta$  definidas por varios parámetros [26]:

1. La posición del ángulo de reflexión  $2\theta$  a la máxima intensidad, referida al espaciado "d" de la red del plano de difracción hkl y la longitud de onda  $\lambda$  según la ley de Bragg.
2. La dispersión de la distribución.
3. El factor de forma de la línea.
4. La intensidad integrada que es proporcional al cuadrado de la amplitud del factor estructural.

La representación gráfica de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un difractograma que es característico de cada muestra.

Se observa que en una mezcla de diferentes fases, el difractograma obtenido está formado por la suma de los diagramas individuales.

Así una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de fases presentes en una muestra sólida reducida a polvo, aplicando la comparación de los datos obtenidos, con los espaciados interplanares "d" e intensidades relativas "I" que se encuentran compiladas en una base de datos internacionalmente reconocida. En nuestro caso la Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA).

Esta técnica permite:

- Identificar el estado y las especies presentes en un material.
- Determinar el cambio estructural que ocurre por efecto de la interacción de diferentes compuestos, en un material.
- Definir los parámetros de la celda unitaria del material.

Los diagramas de difracción de polvos por Rayos X obtenidos de todas las muestras en estudio se registraron en un equipo Philips-PW1714, con registrador incorporado.

Se utilizó la línea de radiación de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1,5417\text{\AA}$ ) con filtro de Ni, operando el equipo a 30 mA y 40 kV. Los diagramas se registraron en un rango de ángulo de barrido ( $2\theta$ ) comprendido entre  $5^\circ$  y  $60^\circ$ , a una velocidad de barrido de  $2\theta$  por minuto y los registros fueron adquiridos en forma digital cada  $0,02^\circ$ .

### 3.4.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Las frecuencias de vibración y rotación molecular, comúnmente utilizadas en el análisis por radiación infrarroja, se encuentran comprendidas entre los 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Para poder absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en su momento dipolar, debido al movimiento vibratorio-rotatorio. El campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar en alguna frecuencia del espectro con la molécula y causar cambios en su movimiento.

Si la frecuencia de la radiación incidente iguala a la frecuencia de una vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía, la cual conduce a un cambio en la amplitud de la vibración molecular, siendo la consecuencia final la absorción de un cuanto de energía de la radiación aplicada.

Los modos roto-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 grupo de átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo.

Estas frecuencias son características de cada grupo de átomos, y de manera más o menos independiente, de la estructura del resto de la molécula [27].

Esta técnica analítica presenta como aspectos ventajosos [28]:

- Permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales.
- Presenta sensibilidad de monocapa.
- Permite distinguir por tipo, concentración y fuerza, los enlaces químicos.
- Permite hacer determinaciones "in situ".

Entre las limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- Los soportes usados normalmente absorben señales debajo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , interfiriendo con las señales superficiales.

- La radiación no puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe fuertemente en el IR.
- La absorción de la radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibratorios y rotatorios.

Para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, es común 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 introducidas en la estructura Keggin [29].

Las bandas características de los HPAs, con estructura tipo Keggin, aparecen en la región de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ . La región entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  puede eventualmente ser de utilidad para discutir las interacciones anión-cación.

Para la preparación de las muestras, se utilizó el pastillado de una mezcla de la muestra problema con un haluro inorgánico (KBr), el cual presenta alta transparencia en todo el intervalo espectral a examinar y buenas propiedades físicas y químicas, como estabilidad y facilidad de compactación entre otras. Las pastillas se realizaron utilizando un minimolde RIIC.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier se obtuvieron por medio de un equipo Bruker IFSS 66 FT-IR.

El registro se realizó en el rango de frecuencias entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.3. Espectroscopía UV-visible

La espectrofotometría UV-vis utiliza radiación electromagnética en los rangos visible y adyacentes (ultravioleta -UV cercano e IR cercano).

En esta región del espectro electromagnético, en las moléculas se presentan transiciones electrónicas.

La espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado fundamental al estado excitado.

Los compuestos de metales de transición que tienen capas *d* incompletas absorben determinadas longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético.

Como se sabe, la absorción de un cuanto de energía depende de la energía de los orbitales *d*, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos, los que a su vez se encuentran condicionados por el estado de oxidación del metal, el número y clase de ligandos adyacentes y la geometría de la estructura molecular.

La espectrofotometría UV-vis se utiliza comúnmente para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, por medio de la Ley de Lambert–Beer [30].

El espectro de absorción usualmente se obtiene a través del monitoreo de la intensidad de la radiación incidente  $I_0$  y transmitida  $I$ . Siendo  $c$  la concentración molar de las especies que absorben, en una capa de solución de espesor  $l$  (longitud del camino óptico), de acuerdo a la ley de Beer,

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

La absorbancia  $A$  es un concepto que se encuentra relacionado con la estructura molecular de la muestra, puesto que indica la cantidad de luz absorbida por la misma, cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ( $I_0 = I$ ), la absorbancia es 0, e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda.

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis se ubica entre 200 y 800 nm. En esta zona espectral no absorben dobles ni triples enlaces

aislados, sólo se produce absorción de enlaces  $\pi$  conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos.

#### 3.4.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

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

Esta técnica permite determinar de forma indirecta el espectro electrónico sobre muestras sólidas en la región del UV-visible 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 formado por una serie de pequeñas interfases orientadas en todos los ángulos posibles (Figura 3.4b). 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 (Figura 3.4c) 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 siguientes capas 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.

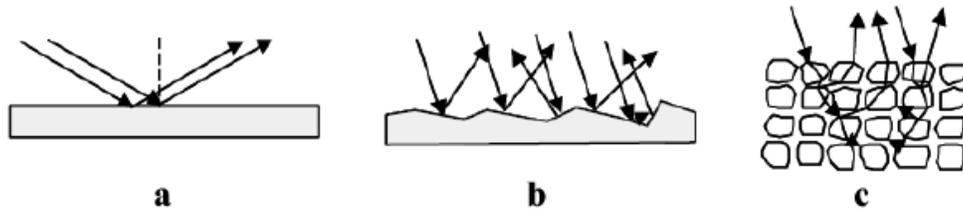


Figura 3.4. Procesos de reflexión en un material especular (a) o irregular (b). Fenómeno de reflectancia difusa (c).

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 [31].

A través de la técnica de DRS se puede obtener información sobre el entorno que rodea a los compuestos metálicos.

El fenómeno de reflectancia difusa involucra sólo la dispersión de fotones de energía radiante reflejada que ha sido parcialmente absorbida y parcialmente dispersada por una superficie sin un ángulo de reflexión definido.

El tratamiento teórico de la absorción y dispersión de radiación monocromática completamente difusa se conoce como teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM). Bajo ciertas restricciones experimentales [32], la función de remisión de SKM se comporta de manera similar a la absorción  $A$ .

De esta manera, la técnica de DRS ofrece una herramienta teórica y experimental para obtener espectros de las regiones ultravioleta, visible e infrarroja cercana para muestras sólidas capaces de producir una fuerte dispersión de la radiación.

Es una técnica comúnmente usada para determinar la simetría y el entorno de iones de metales de transición, por ejemplo, en el presente trabajo HPAs y catalizadores soportados.

Se ha utilizado la espectroscopía DRS como un método complementario para caracterizar HPAs y materiales obtenidos, identificando las bandas de transición electrónicas d-d de los metales componentes del "cluster" y la banda de transferencia de carga (LMTC) del wolframio.

El estudio por DRS de las muestras sólidas se realizó con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz, en la región comprendida entre 200-600 nm, con lámpara de tungsteno y deuterio para las longitudes de onda de

la región visible y UV, respectivamente, al cual se le adosa una cámara de reflectancia difusa con esfera integradora de 73 mm de diámetro.

Dicha cámara colecta la radiación reflejada de manera difusa desde la muestra o patrón para ser medida en el detector que está también ligado a la esfera. Esta se encuentra cubierta internamente con una pintura de alta reflectividad que satisface los mismos requerimientos que el estándar, en este caso BaSO<sub>4</sub>.

El equipo, de doble haz, se utilizó en un rango de longitudes de onda entre 200 y 600 nm, a una velocidad de 100 nm/min y con SBW (ancho de ventana) de 2,00.

Las muestras en polvo se compactaron en un portamuestras de teflon, que luego se cubre mediante una ventana circular de cuarzo, lográndose de esta manera un espesor de muestra de 2 mm.

### 3.4.5. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico engloba un grupo de métodos por los cuales las propiedades físicas o químicas de una sustancia, una mezcla y/o un reactivo son medidas como función de la temperatura o del tiempo, mientras la muestra está sujeta a un programa de variación de temperatura controlada.

#### 3.4.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico la variación de masa de una determinada muestra en una atmósfera controlada es registrada continuamente como una función de la temperatura o del tiempo.

Durante un análisis termogravimétrico se registran cambios de masa en la muestra ( $m$ ), en función de la temperatura ( $T$ ) o el tiempo ( $t$ ), de modo que  $m = f(T \text{ o } t)$ . Estos gráficos se denominan curvas termogravimétricas, en las mismas los valores del eje de las ordenadas indican las variaciones de masa sufrida por la muestra.

Este método es especialmente útil para determinar el contenido de agua, estudiar reacciones de descomposición y observar el contenido de carbonatos y compuestos orgánicos en la muestra.

Un termograma provee información sobre la estabilidad térmica de la muestra, velocidades de reacción y composición.

Los equipamientos modernos para termogravimetría consisten en una balanza analítica de alta sensibilidad, un horno, un sistema de purga de gas para mantener una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva), y un microcomputador/microprocesador para control del equipamiento, adquisición y exhibición de datos [33].

#### 3.4.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación

energética. Es una herramienta que permite determinar calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y transiciones de primer y segundo orden.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , temperatura de fusión  $T_m$ ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

La técnica de DSC es un método de análisis calorimétrico que consiste en proporcionar un flujo de calor a la muestra de interés y a un material de referencia. Tanto la muestra como la referencia se ubican en compartimientos independientes del equipo, los cuales poseen un sensor y una resistencia de calentamiento que siguen una rampa de temperatura programada ( $T_p$ ).

El funcionamiento del equipo se basa en medir las temperaturas instantáneas de la muestra ( $T_m$ ) y de la referencia ( $T_r$ ), referenciándolas continuamente con  $T_p$ , de manera que el sistema trabaja para que la energía suministrada en cada momento por las resistencias a la muestra y a la referencia ( $E_m$  y  $E_r$ , respectivamente) sean función de la diferencia de temperatura según:

$$E_m = W_m (T_m - T_p)$$

$$E_r = W_r (T_r - T_p)$$

$E_m$  y  $E_r$  son las energías suministradas por las resistencias, y  $W_m$  y  $W_r$  son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica.

La diferencia de energía, requerida para mantener los dos compartimientos a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura ( $T_p$ ,  $T_m$  o  $T_r$ ) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas, los cuales registran la diferencia de energía ( $\Delta E = E_m - E_r$ ) que hay que suministrar a la muestra y/o a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas.

Cuando la muestra sufre una transición térmica, debido a que la energía térmica es equivalente a la energía absorbida o liberada en esta transición, se genera una medición calorimétrica, los cambios en la línea de base reflejan cambios en la capacidad calorífica de la muestra. Los picos endotérmicos se representan en

la dirección negativa respecto a la línea de base y corresponden al incremento de calor de transferencia de la muestra comparado con el de la referencia; las respuestas exotérmicas se registran en la dirección positiva.

En ambos casos, el área bajo la curva será proporcional al cambio energético sufrido por la muestra.

En general, las transiciones de fase, la desorción, la deshidratación, las reducciones o ciertas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ), mientras que la cristalización, la adsorción, las oxidaciones y algunas reacciones de descomposición (degradación oxidativa, oxido-reducción) tienen efectos exotérmicos ( $\Delta H < 0$ ).

En resumen, esta técnica consiste en analizar la variación entálpica que se produce entre la muestra y la referencia al variar la temperatura del sistema, permitiendo evaluar la naturaleza endotérmica o exotérmica del proceso.

La estabilidad térmica de los heteropolianiones es un factor importante para su utilización en catálisis, especialmente en reacciones donde las temperaturas de reacción son elevadas.

Específicamente, la gran cantidad de grados de hidratación que pueden poseer los HPA, en particular aquellos heteropolicompuestos utilizados en forma másica, hace que los cambios en el grado de hidratación con la temperatura sean acompañados por cambios en la estructura cristalina llevando a modificaciones importantes.

Los análisis TGA/DSC realizados en el presente trabajo se efectuaron en atmósfera inerte en una termobalanza TG 50 Shimadzu con un flujo gaseoso de He a 20 ml/min y la velocidad de calentamiento de 10°C/min, usando 20-25 mg de sólido. Se usó  $\alpha$ -alúmina como referencia y el rango de temperatura estudiado fue de 25 a 500 °C

### 3.4.6. Microscopía electrónica de barrido

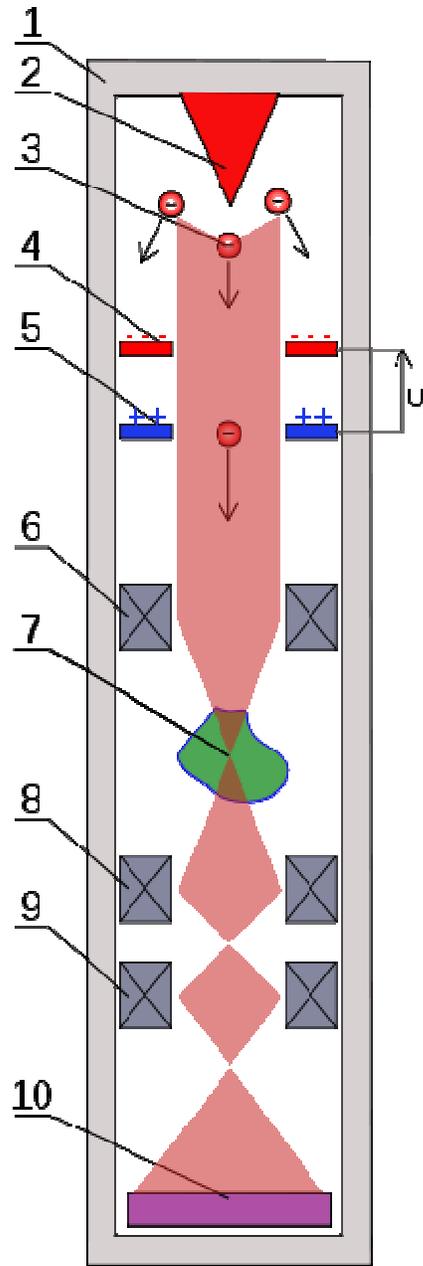
El microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscope), es un instrumento que permite examinar y analizar la superficie de muestras sólidas. Las principales razones de su utilidad son la alta resolución de la estructura, hasta  $\sim 100 \text{ \AA}$ , la gran profundidad de foco que le asigna una apariencia tridimensional a la imagen obtenida y la facilidad en la preparación de las muestras.

En todas las investigaciones de microscopía electrónica debe tenerse presente que la estructura superficial del sólido puede cambiar bajo las condiciones de vacío, bombardeo electrónico y calentamiento necesarias para realizar el análisis

El principio en que se basa esta técnica de microscopía consiste en la emisión termiónica, desde un filamento de tungsteno, de un haz de electrones primarios, los cuales son acelerados por un alto voltaje a energías que pueden variar desde unos cientos de eV hasta decenas de keV (Ej. 50 keV).

El haz de electrones emitidos se colima a través de un sistema de lentes electromagnéticas hasta alcanzar, en la superficie de la muestra, un diámetro de 10 nm para altas magnificaciones. Un sistema de bobinas deflectoras barren el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, siguiendo un patrón de trayectoria de líneas paralelas en sincronía con el haz de electrones del tubo de rayos catódicos del sistema de visualización de imágenes, generando una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo. Un sistema de alto vacío mantiene la columna electrónica y la cámara porta muestra a valores de presión reducida del orden de 5-10 torr [34]. El equipo se muestra en la Figura 3.5.

La señal resultante del impacto del haz electrónico se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal, que se van generando conforme la sonda barre la superficie de la muestra, crean una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.



(1) Carcasa, (2) emisor de electrones, (3) electrones, (4) cátodo, (5) ánodo, (6) inductor de enfoque, (7) muestra analizada, (8 y 9) lentes magnéticas, (10) detector

Figura 3.5. Foto ilustrativa y diagrama de las partes de un microscopio electrónico.

Cuando el haz de electrones colisiona con el material, se producen distintos fenómenos que dan como resultado, principalmente, la emisión de electrones secundarios de baja energía, electrones retrodispersados, rayos X característicos

de los elementos presentes en la muestra, electrones absorbidos por la muestra, electrones Auger e iones secundarios.

Las distintas señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra llevan diferente información de las características del material observado. Estas señales se utilizan para modular el brillo de cada punto en la pantalla [35].

Los electrones secundarios son de baja energía (del orden de decenas de eV), los cuales resultan de la emisión por parte de los átomos superficiales de la muestra debido a la colisión del haz electrónico incidente. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra estudiada.

Los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que interaccionan con los átomos de la muestra y son reflejados.

La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

El aumento de la imagen obtenido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de  $1 \text{ mm}^2$  de la muestra y la imagen en la pantalla es de  $100 \text{ mm}^2$ , ésta ha sido ampliada 100 veces. Esta clase de microscopio tiene un rango de aumentos que varía en el rango de  $\times 10$  hasta  $\times 200000$  con una distancia focal de 35 mm.

El poder de resolución del microscopio está determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear.

En el caso de análisis de muestras conductoras, el mayor cuidado a tener en cuenta es que la superficie esté totalmente limpia de contaminantes que puedan modificar la imagen.

Para el caso de un material aislante, hay que tener presente que cuando el haz de electrones incide sobre la superficie del mismo se produce una acumulación de electrones, generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que lleva a una distorsión en la imagen.

Para evitar estos efectos se recurre a cubrir la muestra con una capa muy delgada de material conductor, utilizándose preferentemente oro (Au), oro-paladio (Au-Pd), carbono (C), cobre (Cu), níquel (Ni), cromo (Cr), aluminio (Al). El Au es uno de los mejores conductores del calor y la electricidad, por lo que es el material más utilizado para imágenes de buena calidad. Para aquellos casos en que se desea realizar microanálisis de los elementos presentes en la muestra puede ser más conveniente utilizar elementos más livianos, en los que la retrodispersión de electrones es menor, comúnmente se utiliza el carbono ya que no presenta líneas de rayos X que interfieran con los elementos de la muestra.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible.

De esta forma, la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, en el cual esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana.

Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados.

Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

#### 3.4.6.1. Análisis semicuantitativo por Microsonda de energía dispersiva (EDAX)

El espectro de radiación X emitido por un material en el proceso mencionado arriba puede ser utilizado, para hacer un microanálisis químico semicuantitativo

mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X, cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es característica para los distintos elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

El análisis se realizó en un microscopio Philips 505 usando un sistema dispersivo en energías, EDS, con un detector de ventana ultrafina. La semicuantificación se llevó a cabo por el método estandarizado EDAX-ZAF, trabajando con un voltaje acelerador de 25 kV, una magnificación de 50 a 1200X, un tiempo de 100 segundos y 900 cuentas/segundo.

### 3.4.7. Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)

Las técnicas espectroscópicas atómicas consisten en transformar la muestra en átomos en estado de vapor (atomización) y medir la radiación electromagnética absorbida o emitida por dichos átomos. La mayor parte de la información útil desde el punto de vista analítico se obtiene operando en las regiones ultravioleta, visible y la correspondiente a los rayos X. A diferencia de los espectros moleculares en las regiones UV y visible, que suelen consistir en una serie de bandas anchas, los espectros atómicos están constituidos por picos estrechos (teóricamente líneas) y bien definidos, originados por transiciones entre distintos niveles de energía electrónica (en los átomos aislados no existen, evidentemente, niveles vibracionales ni rotacionales). Esto explica la gran selectividad que suelen presentar estas técnicas. Asimismo, la sensibilidad también suele ser elevada y depende del número de átomos en estado fundamental (técnicas de absorción) y en estado activado (técnicas de emisión) [36].

Estos tipos de átomos pueden estimarse utilizando la ecuación de Boltzmann,  $N^*/N_0 = A \cdot e^{-\Delta E/kT}$ , donde  $N^*$  es el número de átomos excitados,  $N_0$  el número de átomos en estado fundamental,  $A$  una constante para cada sistema particular,  $\Delta E$  la diferencia de energía entre dos niveles,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. A temperaturas relativamente bajas (inferiores a  $4000^\circ$ ), la fracción de átomos en estado fundamental suele ser muy elevada para casi todos los elementos, lo cual hace que no sea necesario controlar rigurosamente la temperatura, siendo esto muy importante desde el punto de vista práctico. Sin embargo, cuando se utilizan técnicas de emisión, las cuales dependen del número de átomos excitados, se hace necesario un control cuidadoso de esta variable.

Los principios teóricos de la absorción atómica fueron establecidos en 1840, la base de la espectroscopía de absorción atómica (EAA) la entregó Kirchhoff al formular su ley general: «cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda». El significado práctico de esto fue recién desarrollado en 1955 por el australiano Walsh, apareciendo los primeros instrumentos comerciales a principios de 1960.

Los componentes básicos de un equipo de absorción atómica se presentan a continuación en la Figura 3.6.

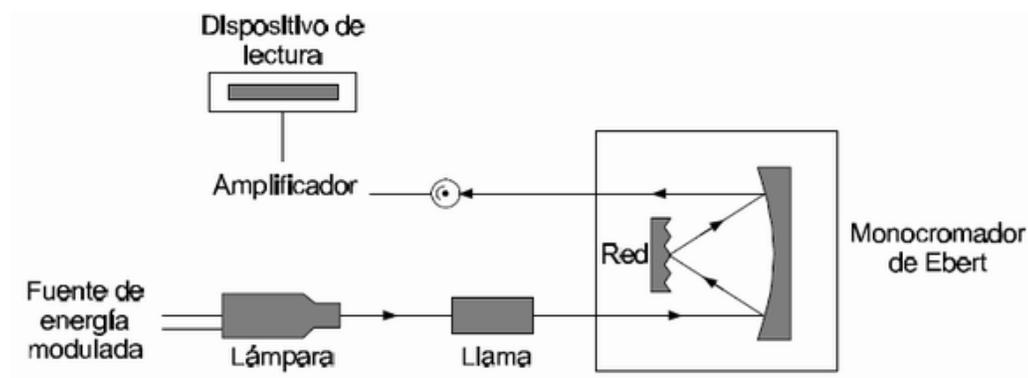


Figura 3.6. Diagrama esquemático de un equipo para determinar metales por EAA.

La fuente radiante más común para las mediciones de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, que consiste en un cilindro relleno con un gas inerte, dentro del cual se encuentra un cátodo, construido del metal a analizar y un ánodo.

Al aplicar un cierto potencial a través de los electrodos, esta fuente emite el espectro atómico del metal del cual está construido el cátodo.

En la EAA se utilizan atomizadores con y sin llama para producir átomos libres del metal en el haz de la radiación. El atomizador con llama está compuesto de un nebulizador y un quemador. La solución de la muestra es convertida primero a un fino aerosol y luego es llevada a la llama, la cual entrega la energía suficiente para evaporar el solvente y descomponer los compuestos químicos a átomos libres en su estado fundamental [37,38].

Las mezclas de gases más usados para producir la llama adecuada son: aire/propano, aire/acetileno y óxido nitroso/acetileno.

Generalmente, la elección dependerá de la temperatura requerida para la disociación de los compuestos y de las características químicas del elemento a determinar.

En los atomizadores con horno de grafito, el vapor atómico se genera en un tubo de grafito calentado eléctricamente, en cuyo interior se ubica la muestra.

Estos atomizadores presentan diversas ventajas, como una alta eficiencia en generar vapor atómico, permite el empleo de pequeños volúmenes de muestra y análisis directo de muestras sólidas.

Los espectrofotómetros de absorción atómica poseen generalmente monocromadores de red con montaje de Littrow o de Czerny-Turner. Estos equipos permiten aislar una línea de resonancia del espectro emitido por la lámpara de cátodo hueco.

Como detector, se emplea un fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador. Un amplificador selectivo amplifica la señal, pasando luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital o un registrador u otros.

En un análisis cuantitativo, se obtienen las absorbancias de soluciones patrón de concentración conocida del elemento a determinar y se grafican en función de la concentraciones, obteniendo de esta forma una curva de calibración.

La curva así obtenida es generalmente lineal a bajas concentraciones y la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración [37,38].

Para observar la posible presencia de wolframio en las aguas de lavado del catalizador se utilizó un espectrofotómetro de absorción y emisión atómica, marca IL457 de Instrumentation Laboratory Inc. El equipo es de simple canal y consta de doble haz con monocromador de 330 mm de distancia focal. La fuente de luz utilizada fue una lámpara de cátodo hueco, conteniendo únicamente el elemento a ser determinado.

Las condiciones de trabajo para la determinación de wolframio fueron: longitud de onda 255,1 nm, ancho de banda 0,3 nm, corriente de lámpara 15 mA, amplificación del fototubo 800 V, altura del mechero 4 mm y llama de N<sub>2</sub>O-acetileno en relación volumétrica 14:11.

### 3.4.8. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (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:

$$\begin{aligned}\mu_I &= \gamma I \hbar \\ \hbar &= h / 2\pi\end{aligned}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $\gamma$  es la relación giromagnética nuclear que se encuentra 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, estos son los niveles de energía Zeeman.

La resonancia magnética nuclear consiste en inducir una transición entre estos niveles de energía tal que  $\Delta m = +/-1$ , donde  $m$  es el número cuántico magnético [39].

Los datos son informados en base al parámetro  $\delta$ , que se denomina desplazamiento químico y relaciona la resonancia observada para la muestra problema con aquella del compuesto de referencia.

El desplazamiento químico está asociado a la protección del núcleo atómico con respecto al campo magnético externo, producida por los electrones que lo rodean.

El parámetro  $\delta$  puede tener diferentes valores en diferentes partes de la molécula, y también depender de la orientación de la molécula respecto del campo externo.

Al realizar medidas en solución, los movimientos aleatorios de las moléculas hacen que la mayoría de las interacciones magnéticas sean un promedio, de esta manera sólo la parte isotrópica de estas interacciones puede observarse.

Al analizar muestras 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 acerca del entorno de moléculas adsorbidas o núcleos pesados en la estructura del sólido.

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 HPAs.

Los espectros de NMR de estado sólido difieren según el tipo de núcleo en estudio. En este trabajo, el isótopo en estudio es  $^{31}\text{P}$ , con una abundancia natural de 100%, siendo un núcleo de espín nuclear  $\frac{1}{2}$ .

A diferencia de una solución, los núcleos de espín nuclear  $\frac{1}{2}$  presentan líneas bastantes anchas en NMR de sólidos, debido a dos fenómenos físicos: la interacción dipolar y la anisotropía del desplazamiento químico.

La interacción dipolar, originada por los momentos magnéticos nucleares de átomos vecinos, resulta en una modificación de los niveles de energía y, en consecuencia, genera un ensanchamiento de la línea observada.

La rotación rápida de la muestra alrededor de un eje (con ángulo  $54,7^\circ$ ), con respecto al del campo magnético, permite anular un término que interviene en la expresión de la interacción dipolar, y entonces la señal de NMR se vuelve más fina.

Esta técnica llamada “Rotación de Angulo Mágico”, conocida por las siglas MAS-NMR, es la que se utilizó para caracterizar los materiales preparados.

El segundo fenómeno que origina el ensanchamiento de la línea es la anisotropía del desplazamiento químico.

Para la adquisición de los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR se usó un espectrómetro Mercury Plus 300 Varian, utilizando una frecuencia de resonancia de 121,469 MHz correspondiente al  $^{31}\text{P}$ , a temperatura ambiente y con una velocidad de rotación de 5 kHz. Las muestras sólidas fueron finamente molidas de manera de introducirlas en los rotores de 7 mm de diámetro. Se utilizó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% como referencia externa.

### 3.4.9. Determinación de propiedades texturales

La adsorción se define como un fenómeno superficial en el cual las moléculas de un líquido o un gas, que se denominan adsorbato, se acumulan en la superficie de un sólido adsorbente. Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. Desde el punto de vista fisicoquímico, se puede modelar el fenómeno a partir de las fuerzas de cohesión de los átomos pertenecientes al sólido. Las fuerzas de interacción entre átomos del interior se encuentran compensadas, sin embargo, en la superficie existe una resultante neta no nula, la cual se denomina fuerza de cohesión superficial.

Estas fuerzas de cohesión son la característica más importante de las interfases. Las mismas generan un potencial de atracción, que es en definitiva el responsable de la fisisorción en los sólidos [40].

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos, ya que aporta información acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales.

la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, se caracteriza normalmente por los siguientes parámetros [41]:

- a) Superficie específica ( $m^2/g$ ): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros,  $V_p$  (ml/g): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poros,  $d_p$  (nm).
- d) Distribución del tamaño de poros

Los valores de estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos.

Cuando se estudia la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa  $P/P_0$  en el intervalo  $0 < P/P_0 < 1$  ( $P$  = presión de vapor de equilibrio del adsorbato,  $P_0$  = presión de vapor del

adsorbato líquido puro), a una temperatura dada, el resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

De acuerdo con la IUPAC las isotermas de adsorción pueden corresponder a alguno de los seis tipos mostrados en la Figura 3.7. [42].

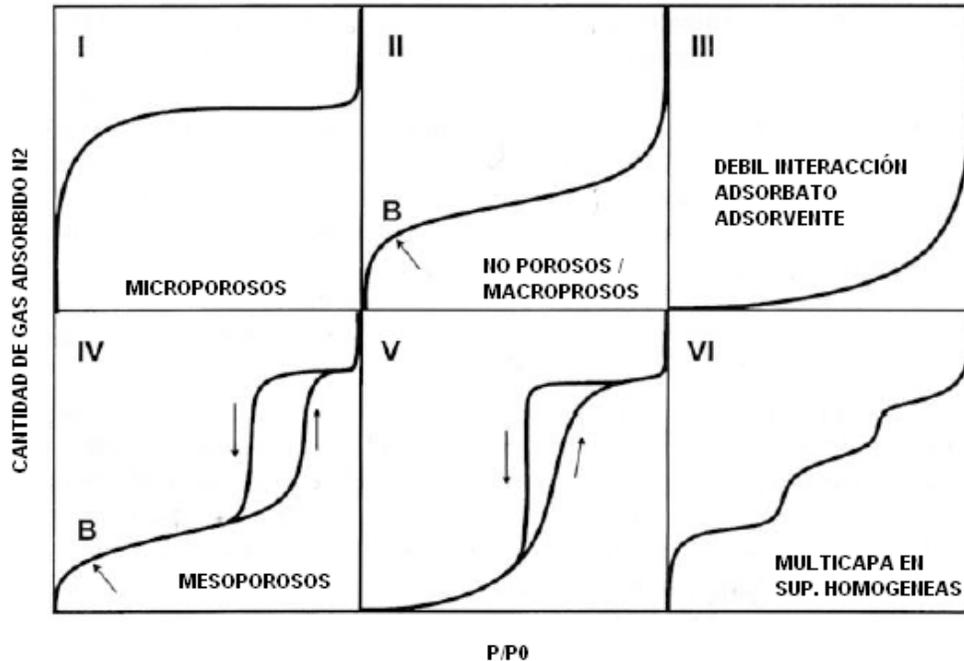


Figura 3.7. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de IUPAC.

La **isoterma tipo I** se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (diámetro de poro menor de 2 nm).

La **isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos (diámetro de poro mayor a 50 nm) o no porosos.

La **isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.

La **isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). La misma presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La **isoterma tipo V**, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La **isoterma tipo VI**. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, es poco frecuente.

La isoterma de tipo IV es particularmente importante para el estudio de los materiales sintetizados, pues es característica de los sólidos mesoporosos.

Al representar una isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  para un material mesoporoso, se distinguen claramente cuatro zonas o regiones.

Zona I. Corresponde a la zona de bajas presiones relativas, en la que se produce el llenado de los microporos con moléculas de adsorbato, formando una monocapa.

Zona II. Se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

Zona III. Consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de la presión relativa al que se produce el incremento es indicativo del tamaño medio de poros. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y aumento con mayor pendiente), más estrecha será la distribución de tamaños de poros.

Zona IV. La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

En los materiales mesoporosos, y debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción, presentando un ciclo de histéresis. Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una curva que recorre otro camino.

IUPAC ha clasificado el tipo de histéresis en cuatro tipos (Figura 3.8).

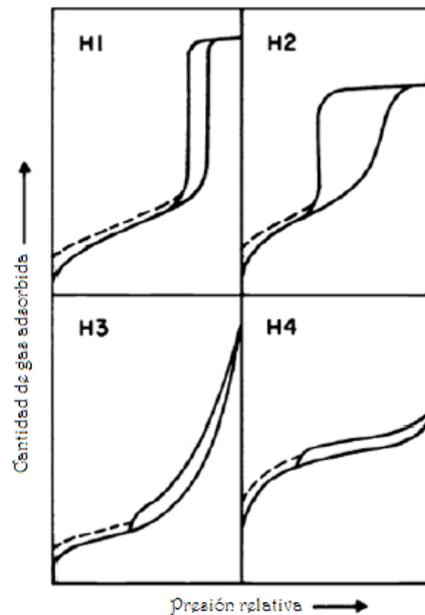


Figura 3.8. Tipo de histéresis según IUPAC.

La histéresis *H1* muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis está presente en materiales formados por aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis *H1* es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poros [43,44].

La histéresis *H2* tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y se atribuye a efectos de conectividad porosa, resultando de la presencia de poros con bocas estrechas (ink-bottle pores). Además, este tipo *H2* se observó en materiales con poros dispuestos como canales.

La histéresis *H3* no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.

La histéresis *H4* se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isothermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Entre ellos, el método BET [45] y el método BJH [46] son ampliamente empleados para la obtención de los parámetros de superficie específica, volumen y distribución de tamaño de poros

El **Método BET**, propuesto por Brunauer, Emmet y Teller, sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa, y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa,  $n_a$ , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0}$$

donde el término C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de  $P/n(P_0 - P)$  frente a la presión relativa se obtiene  $1/n_a C$  como ordenada en el origen y  $(C - 1)/n_a C$  como pendiente. A partir de estos valores, se puede calcular C y  $n_a$ .

El **Método BJH**, desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda, es el más utilizado para el cálculo de volumen y distribución de mesoporos.

El método se resume las siguientes premisas:

- 1- Los poros son rígidos y de morfología regular, como cilíndrica o en forma de rendija
- 2- El menisco formado es hemisférico, con un ángulo de contacto igual a cero

- 3- No existe micoporosidad
- 4- La Ley de Kelvin es aplicable y se admite la adsorción en multicapas
- 5- La distribución de tamaños de poro no se extiende continuando por encima del máximo tamaño de poro susceptible de ser detectado y medido mediante esta técnica, lo cual implica que al llegar a la máxima presión relativa todos los poros analizados se encuentran llenos.

El cálculo se realiza teniendo en cuenta que:

- 1- Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, independientemente de que los datos provengan de la rama de adsorción o de desorción. Los puntos que no cumplan este criterio deben ser omitidos.
- 2- La isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido en la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión.

El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones:

- 1. La eliminación del condensado capilar del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de Kelvin
- 2. El progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapa adsorbida en las paredes de los poros, que previamente han sido vaciados del condensado capilar.

Para determinar el tamaño y volumen de poro, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma w_m \cos \theta}{RT r_c}\right)$$

donde  $r_c$  es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $w_m$  es el volumen molar y  $\theta$  el ángulo de contacto. El método permite obtener la variación del volumen de poros frente al incremento en el tamaño de los mismos.

El área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen poral y el diámetro principal de poro de los sólidos sintetizados fue determinado por adsorción/desorción de nitrógeno usando un equipo Micromeritics ASAP 2020 a la temperatura de nitrógeno líquido. La muestra antes de ser medida fue desgasificada previamente a 100 °C por un periodo de 720 min. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron a temperatura constante, 77 K.

Para ello, se introduce una cantidad conocida de  $\text{N}_2$  en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio.

La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto.

Previo al ensayo de adsorción, se debe limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura.

Para los ensayos se empleó un peso de muestra en el rango 0,10-0,20 g.

La superficie específica se estimó mediante el método BET, en el intervalo de presiones entre  $0 < P/P_0 < 0,3$ , y el volumen y distribución de tamaño de poros se estimaron mediante el método BJH, en el intervalo de presiones entre  $0,42 < P/P_0 < 0,98$ . Los valores se obtuvieron directamente con el software del instrumento.

### 3.4.10. Análisis de textura por métodos reológicos

Para poder realizar las determinaciones instrumentales de textura se han desarrollado numerosos métodos, siendo el “análisis de perfiles de textura” y el de “compresión uniaxial a desplazamiento constante” los más utilizados.

Para medir la textura de las esferas poliméricas se utilizó un equipo universal de determinación de textura TA-XT2i Texture Analyzer Stable Micro Systems, software Texture Expert EXCED, versión 2,64E, y como accesorio una punta cilíndrica de 2mm P/2 usando una celda de carga de 25 kg.

Se empleó el método de compresión uniaxial a desplazamiento constante [47,48]. El mismo consiste en comprimir la muestra mediante un plato descendente a velocidad constante, hasta un nivel de deformación superior al punto de fractura. Los parámetros reológicos a determinar a través de este método son: el Módulo de deformabilidad (MD) estimado como la regresión lineal de la parte inicial de la curva, la Tensión o Esfuerzo ( $\delta f$ ), la Deformación ( $\epsilon f$ ) y la energía a la fractura ( $Wf$ ).

En la Figura 3.9. se esquematiza una curva de compresión



Figura 3.9. Curva fuerza-deformación.

Los parámetros utilizados en los ensayos fueron los que se señalan a continuación:

Modo: Medida de fuerza en compresión.

Opción: Retorno al Inicio.

Velocidad de Pre-Ensayo: 1,0 mm/s.

Velocidad de Ensayo: 0,5 mm/s.

Velocidad de Post-Ensayo: 10,0 mm/s.

Rango de adquisición de datos: 200 puntos por segundo.

Distancia de ruptura: 1 mm.

Se consideró que las esferas en promedio poseen un diámetro de 2 mm.

### 3.4.11. Estudio de acidez

Una descripción completa de las propiedades ácidas de un sólido incluye el tipo y número de sitios ácidos y la fuerza ácida. El concepto de sitio ácido se basa en la idea de que los protones se mantienen fijos en una posición definida y sufren el efecto localizado del entorno.

Por otro lado, la fuerza ácida se define como la habilidad de la superficie para convertir una base adsorbida en su ácido conjugado, y está relacionada con la estructura y la composición química. Si dicha reacción ocurre por la transferencia de un protón de la superficie al adsorbato, la fuerza ácida se expresa por la función de acidez de Hammett  $H^{\circ}$  [49]. Según esta función, una sustancia es superácida cuando su fuerza ácida es mayor a la del ácido sulfúrico 100%, con un valor de  $H^{\circ} = -12$ .

Según esta definición, los HPAs Keggin tienen un valor de  $H^{\circ}$  menor a -8 (valor obtenido utilizando indicadores), por lo que se sugiere que son superácidos [50]. Esta fuerza ácida de los HPAs mayor a la de los ácidos minerales se explica por el hecho de que, para iguales valores de carga negativa, en los heteropolianiones la carga se encuentra dispersa sobre un anión de mayor tamaño que el de los ácidos minerales. Además, los HPAs tienen la posibilidad de la deslocalización dinámica de la carga, y el cambio en la carga causada por la desprotonación puede distribuirse sobre todo el polianión.

La fuerza ácida y el número de sitios ácidos están relacionados por la estructura y composición del HPA, el grado de hidratación, el soporte y el tratamiento térmico previo [50,51].

El uso de indicadores Hammett ha sido criticado cuando se utiliza para sólidos, especialmente si son coloreados. De este modo surgió la necesidad del uso de otras técnicas para determinar la acidez superficial de estos compuestos. Una de ellas es la titulación potenciométrica, que consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que se titula con una base, registrando la diferencia de potencial (en función de la base agregada) mediante electrodos sumergidos en la dispersión [52]. Esta diferencia de potencial está determinada por el entorno ácido fuera de la membrana del electrodo de vidrio.

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, titulando así la acidez total del sólido [53].

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una estimación rápida y comparativa de acidez de catalizadores.

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una amina en el mismo solvente no acuoso.

El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual se encuentra inmerso el electrodo, en este estudio se seleccionó acetonitrilo como solvente.

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 [52].

La titulación potenciométrica se llevó a cabo mediante el agregado (0,025 ml/min) de una solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,05 N) a una cantidad conocida (0,05 g) del sólido de interés previamente suspendido en acetonitrilo (90 ml) y agitado por un período de 3 h.

La experiencia fue llevada a cabo utilizando un equipo automático Titrino794 Marca Metrohm AG, por medio de la medición de la variación del potencial de electrodo en mV (E), dato que fue registrado con un pHmetro digital Instrumentalia S.R.L., mediante un electrodo de pH combinado, de una sola unión y cuerpo de vidrio (HI 1131B). El equipo se muestra en la Figura 3.10.



Figura 3.10. Foto del equipo automático Titrino794 utilizado.

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 meq de base agregados por gramo de sólido. Como criterio para interpretar los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica con n-butilamina de los materiales generados. La titulación potenciométrica permite evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos. La fuerza ácida máxima de los sitios superficiales es indicada por el potencial inicial del electrodo (E), mientras que el número total de sitios ácidos esta dado por el valor (mequiv./g sólido) que alcanza el plateau.

La fuerza ácida de los sitios superficiales puede ser asignado de acuerdo al rango como: sitio muy fuerte  $E > 100\text{mV}$ ; fuerte  $0 < E < 100\text{mV}$ ; débil  $-100 < E < 0\text{mV}$ , y muy débil  $E < -100\text{mV}$ .

### 3.5. Esterificación catalítica de Fischer

Las reacciones se realizaron en un tubo de reacción, utilizando como control de temperatura un baño de agua, con agitación magnética y termostatzado por medio de un sistema de circulación de líquido forzada, que consta de una pequeña bomba hidráulica, un serpentín de cobre y las mangueras necesarias. El sistema de circulación contiene agua, la cual se mantiene a temperatura constante por medio de un baño termostático modelo Viking el cual puede variar su temperatura desde 20 a 100 °C.

La reacción se llevó a cabo por agregado en el tubo reactor de 6 mmoles (0,94 ml) del alcohol y 3 mmoles (0,172 ml) de ácido acético.

Luego se procedió a añadir cada catalizador en relación catalítica, específicamente 1% en moles respecto al reactivo en defecto, y se llevó el sistema a la temperatura seleccionada.

Todas las reacciones se efectuaron en ausencia de solventes o sustancias auxiliares (solvent-free), tal como se destaca en los doce principios de la química verde.

La eficiencia atómica de la reacción se calcula como sigue:

Peso molecular del producto obtenido	172,2 Dalton
Peso molecular del total de productos obtenidos	190,2 Dalton
Eficiencia atómica EA % = $(172,2/190,2) \times 100 = 90,5\%$	

El único subproducto de la reacción es agua.

Dado los pequeños volúmenes de reacción utilizados, el calentamiento de la mezcla se supuso casi instantáneo.

Los materiales catalíticos fueron tratados térmicamente a 80°C durante 1 hora antes de llevar a cabo la reacción, tratamiento empleado para uniformar el contenido de agua adsorbida presente en el material.

El grado de avance de la reacción se efectuó por medio de cromatografía gaseosa utilizando un equipo Perkin-Elmer autosampler, equipado con una columna capilar HP5 no polar (Crosslinked 5% PH M& siloxane) y un detector FID.

Se utilizaron estándares de los productos y de los reactivos, empleándose aquellos comerciales necesarios para la reacción.

### 3.6. Acilación de Friedel-Crafts sobre el anisol

La reacción se llevó a cabo por agregado en el tubo reactor de 12 mmoles (1,3 ml) de anisol y 3 mmoles (0,172 ml) de anhídrido acético, luego se procedió a añadir cada catalizador en relación catalítica, específicamente 1% en moles de material activo catalítico, respecto al reactivo en defecto, y se llevó el sistema a la temperatura seleccionada, que se fijó en 120 °C y con una duración de la reacción entre 1 y 2 horas.

Se ensayó el comportamiento catalítico de todos los materiales obtenidos en condiciones de reacción sin solvente (solvent-free), monitoreando la reacción por medio de cromatografía gaseosa CG.

Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo de reacción, con refrigerante a reflujo utilizando como control de temperatura un baño de silicona y agitación magnética, todo termostatzado por una platina con control de temperatura.

El grado de avance de la reacción se efectuó por medio de cromatografía gaseosa utilizando un equipo Perkin-Elmer autosampler, equipado con una columna capilar HP5 no polar (Crosslinked 5% PH M& siloxane) y un detector FID.

## Referencias

- [1] S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C.H.F. Peden, *Catal. Today* 55 (2000) 117-124.
- [2] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis by polyoxometalates en Catalysts for fine chemical synthesis*, Vol. 2, Wiley & Sons, Chichester, England, 216 (2002).
- [3] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125-139.
- [4] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Limited, Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto (1990).
- [5] Q. Wu, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 204-208.
- [6] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, E.N. Alesso, M.R. Torviso, B. Lantaño, G.Y. Moltrasio, J.M. Aguirre, *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 1-8.
- [7] Z. Weng, J. Wang, S. Zhang, C. Yan, X. Jian, *Catal. Commun.* 10 (2008) 125-128.
- [8] C.M. Hassan, N.A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.* 76 (2000) 2075-2079.
- [9] N.A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J.H. Ward, J. Zhang, *Ann. Rev. Biomed. Eng.* 2 (2000) 9-29.
- [10] A.S. Hoffman, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 43 (2002) 3-12.
- [11] R.W. Kormeyer, N.A. Peppas, *J. Membr. Sci.* 9 (1981) 211-227.
- [12] N.A. Peppas, E.W. Merrille, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 1457-1465.
- [13] C.M. Hassan, N.A. Peppas, *Adv. Polym. Sci.* 153 (2000) 37-65.
- [14] U. Prüsse, B. Fox, M. Kirchhoff, F. Bruske, J. Breford, K.D. Vorlop, *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 29-33.
- [15] C.W. Bunn, *Nature* 161 (1948) 929-930.
- [16] Q.M. Craig Duncan, *Thermochim. Acta* 248 (1995) 189-203.
- [17] J.M. Harris (Ed.), *Poly(ethylene glycol) chemistry: Biotechnical and biomedical applications*, Plenum Press, New York (1992).
- [18] M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 70-79.
- [19] M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (2008) 338-350.
- [20] M.A. Aramendia, *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 394-402.

- [21] J. Liu, Q. Yang, X.S. Zhao, L. Zhang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 106 (2007) 62-67.
- [22] L. Sierra, S. Valange, J. Barrault, J.-L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 352-361.
- [23] E. Prouzet, C. Boissière, *C.R. Chimie* 8 (2005) 579-596.
- [24] W.L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 17 (1912) 43-57.
- [25] IUPAC Gold Book definition.
- [26] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, J. Wiley & Sons, USA (1970).
- [27] W.N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, A. P., London, 19 (1979).
- [28] I.E. Wachs, *Curso Heterogeneous Catalysis & Surface Characterization*, (2005).
- [29] R. Thouvenot, *Thèse de doctorat des Sciences physiques*, Paris, 1978.
- [30] G. H. Ayres (Ed.), *Análisis Químico Cuantitativo*, Ediciones del Castillo S.A., México, Estados Unidos, Centroamérica, El Caribe, Sudamérica, España (1970).
- [31] W.W. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, New York (1966).
- [32] R.B. Anderson, P.T. Dawson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, II, A.P., London, 99 (1976).
- [33] P.J. Haines, *Thermal Methods of Thermal Analysis. Principles, Applications and Problems*, Capman & Hall, N. Y. (1995).
- [34] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystal*, 2<sup>o</sup> Ed., Krieger, Huntington, N.Y. (1977).
- [35] R.B. Anderson, P.T. Dawson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, II, A.P., London, 139 (1976).
- [36] W.G. Schrenk, *Appl. Spectroscopy* 40 (1986) XIX-XXVIII.
- [37] M. Slavin, *Atomic absorption spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1978).
- [38] J.C. Van Loon, *Analytical atomic absorption spectroscopy*, Academic Press, New York (1980).
- [39] J.R. Anderson, K.C. L. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, A. P., London, 388 (1985).

- [40] P. Atkins, J. Padua, Physical Chemistry, Oxford University Press, 7th ed. (2002).
- [41] K. Unger, Angew. Chem. Int. Ed. 11 (1972) 267-278.
- [42] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [43] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, Chem. Mater. 8 (1996) 1147-1160.
- [44] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Langmuir 13 (1997) 6267-6273.
- [45] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Chem. Soc. Chem. 60 (1938) 309-319.
- [46] E.P. Barrer, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1953) 373-380.
- [47] Determination of rheological properties by uniaxial compression at constant displacement rate. ISO TC 34/SC5N/ ISO /CD 17996/IDF, 205, 2003.
- [48] R. Castañeda, Tecnol. Láctea Latinoam. 26 (2002), 48-53.
- [49] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2721-2739.
- [50] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv. Catal. 41 (1996) 113-252.
- [51] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, J. Molec. Catal. A: Chem. 74 (1992) 247-256.
- [52] R. Cid, G. Pecchi, Appl. Catal. 14 (1985) 15-21.
- [53] M. Deeba, W.K. Hall, J. Catal. 60 (1979) 417-429.

## CAPITULO 4

Sistema

Alcohol polivinílico – Polietilenglicol -  
Ácido tungstofosfórico

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras

Se estudió el comportamiento fisicoquímico y catalítico de las matrices obtenidas por el método de congelado-descongelado empleando alcohol polivinílico y polietilenglicol de diferente peso molecular como materiales de partida y de las mismas modificadas con ácido tungstofosfórico.

##### 4.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

El diagrama de rayos X del alcohol polivinílico presentó cuatro picos anchos ubicados a 11, 18, 23 y 42° de  $2\theta$ , como se observa en la Figura 4.1., en concordancia con lo informado en literatura [1].

Por su parte, los PEG de 2000 (P20) y 6000 (P60) Dalton se presentan como sólidos en finas escamas, semicristalinos y pueden contener una cierta proporción en estado amorfo, dependiendo de las condiciones de preparación y del peso molecular [2]. Los patrones de difracción de rayos X exhiben alguna cristalinidad, lo cual se ve evidenciado por dos picos de alta intensidad ( $2\theta = 19,3^\circ$  y  $2\theta = 23,4^\circ$ ) y algunos otros picos de baja intensidad (Figura 4.1.).

Pocos estudios estructurales se han realizado sobre el polietilenglicol, sin embargo, algunos autores sugieren que cristalizan en una estructura monoclinica, con parámetros de red:  $a = 8,05$ ,  $b = 13,04$  y  $c = 19,48$  Å y un ángulo  $\theta = 125,4^\circ$  [3,4]. Esta estructura contiene siete unidades del monómero de longitud 2,783 Å cada una.

Con respecto al ácido tungstofosfórico másico, secado previamente a 70 °C, el diagrama de difracción está formado por un gran número de picos angostos, como se observa en la Figura 4.1.

Usualmente, los heteropoliácidos con estructura Keggin cristalizan con un número variable de moléculas de agua dependiendo del tratamiento térmico al que se someten. Es así que se ha informado la existencia de distintos hidratos, en los cuales el número de aguas de cristalización y el empaquetamiento de los aniones cambia en función de la temperatura, variando entre 23 y 32 (estructura

con simetría cúbica), 13 y 14 (estructura con simetría triclinica), 6 y 8 (estructura con simetría cúbica). Teniendo en cuenta lo informado en la literatura [5,6], el diagrama mostrado en la Figura 4.1. para el TPA tratado a 70 °C se puede atribuir a  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ , que tiene un patrón característico de una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, pero que muestra picos por debajo de  $10^\circ$  de  $2\theta$ , similares a los de TPA sin tratamiento térmico, normalmente asignado a  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 23H_2O$ . Los picos con mayor intensidad se encuentran ubicados a  $11^\circ$ ,  $26^\circ$ , y  $34^\circ$  de  $2\theta$ .

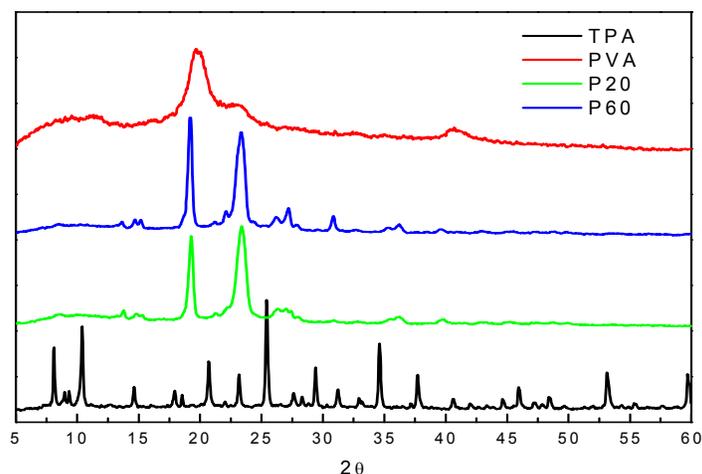


Figura 4.1. Diagramas de DRX de TPA, PVA, P20 y P60.

Los diagramas mostrados en la Figura 4.2. Corresponden a las matrices poliméricas P4W00, P20W00 y P60W00. En los mismos se observó que, a excepción de la matriz P4W00, existe un cierto grado cristalino en las muestras obtenidas sin agregado de TPA. La presencia de los picos característicos del PEG asociados, en una banda ancha, a los del PVA, indican que existen zonas de la matriz donde hay segregación de fases.

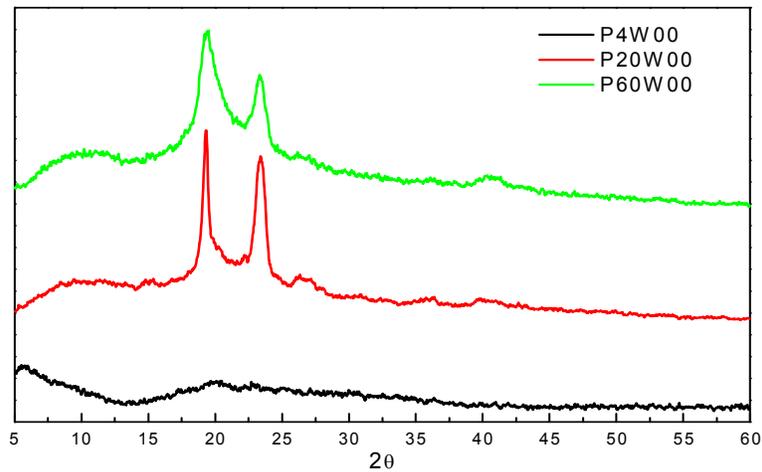


Figura 4.2. Diagramas de XRD de las muestras P4W00, P20W00 y P60W00.

Los materiales poliméricos generados con PEG de peso molecular 400 Dalton, con adición de TPA, mostraron diagramas de difracción donde se observa la existencia de una banda ancha que se extiende entre 15 y 40° de  $2\theta$ , indicando un material con baja cristalinidad. La banda es similar a la que presenta el diagrama de la matriz sin TPA. Esto se puede asignar a la pérdida del carácter cristalino tanto del PVA como del TPA, como se puede observar en la Figura 4.3.

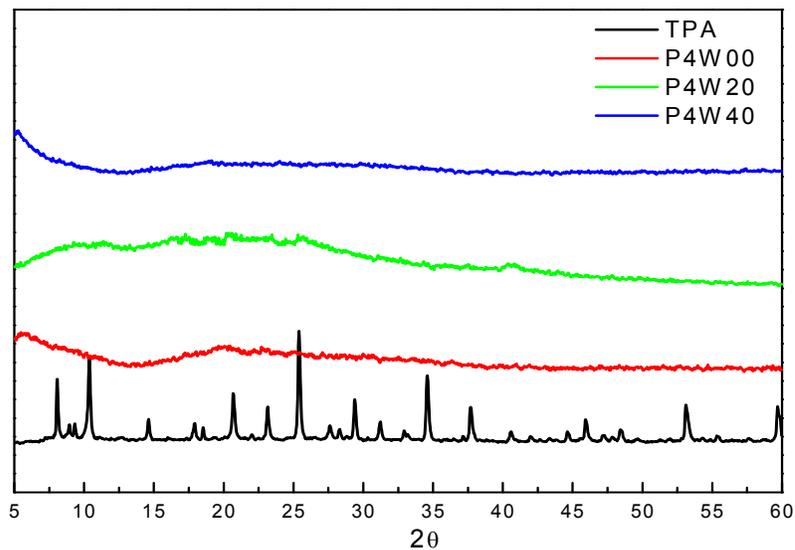


Figura 4.3. Diagramas de XRD de TPA y de muestras P4W00, P4W20 y P4W40.

La estructura cristalina propia del TPA desaparece totalmente una vez inmerso en la matriz de polímero, lo cual se puede relacionar con una buena dispersión o distribución del heteropoliácido a través de su interacción con la matriz polimérica.

En la literatura, Inamura [7,8] informó la separación de fases en los sistemas formados por PVA-PEG-agua, siendo en estos sistemas el peso molecular del PEG la clave en los procesos de separación de fases y gelación del polímero, observando separación a medida que el peso molecular del mismo aumenta.

Si bien los diagramas de las matrices conteniendo P20 tienen características similares a las de los correspondientes a las muestras obtenidas empleando P4, se observa una banda ancha a bajos ángulos, aproximadamente en valores de  $2\theta = 5^\circ$ . Se puede considerar que dicha banda es indicativa de la interacción TPA-matriz polimérica, que va derivando hacia la formación de una incipiente estructura cristalina (Figura 4.4.).

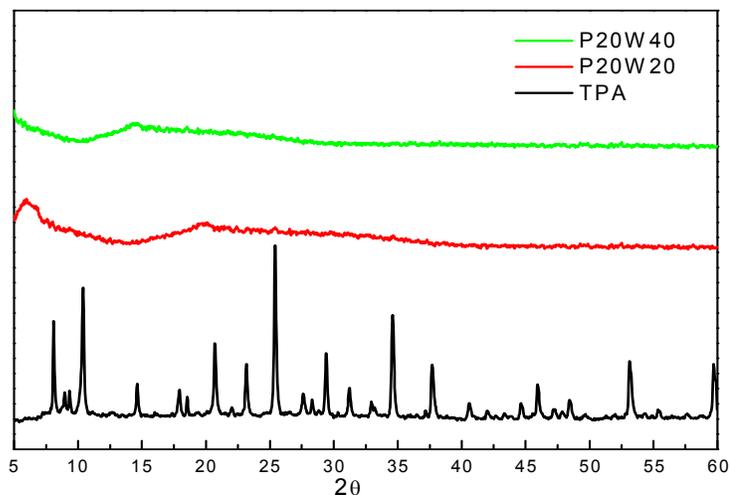


Figura 4.4. Diagramas de XRD de TPA másico, P20W20 y P20W40.

Por su parte, los materiales cuyas matrices están formadas con el PEG de peso molecular más alto presentan los diagramas mostrados en la Figura 4.5. Se observa en los mismos la presencia de picos a bajos ángulos y pequeños picos superpuestos a la banda ancha ya mencionada. Esto indica que el sistema presenta zonas amorfas y zonas cristalinas. En particular, los picos a bajos ángulos son similares a los observados para TPA másico sin tratamiento térmico. La presencia de cristalitos de TPA puede ser el resultado de una menor cantidad

de grupos OH accesibles para la interacción entre el anión Keggin y la matriz polimérica en las muestras obtenidas con PEG de peso molecular más alto, debido a la estructura retiforme que pueden adquirir las moléculas del PEG en este caso, disminuyendo así la interacción TPA-matriz polimérica.

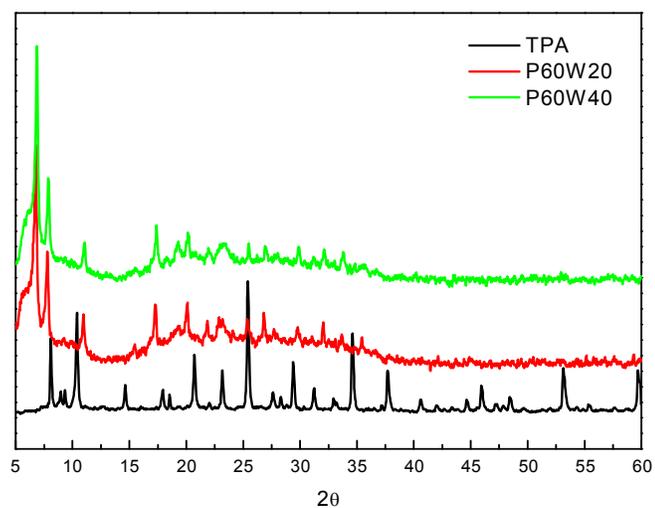


Figura 4.5. Diagramas de XRD de P60W00, P60W20 y P60W40.

#### 4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La geometría esférica obtenida para los soportes, preparados utilizando la técnica de congelado descongelado al dejar gotear la solución mezcla de polímeros sobre nitrógeno líquido [9,10], se puede observar en la Figura 4.6. Un corte transversal de la esfera se muestra en la Figura 4.7.

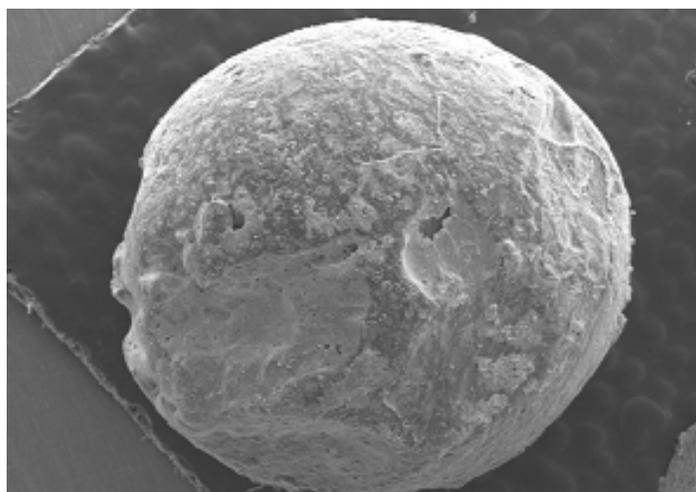


Figura 4.6. Micrografía de una esfera del material P4W40 obtenida por el método de congelado-descongelado. Magnificación: X25.

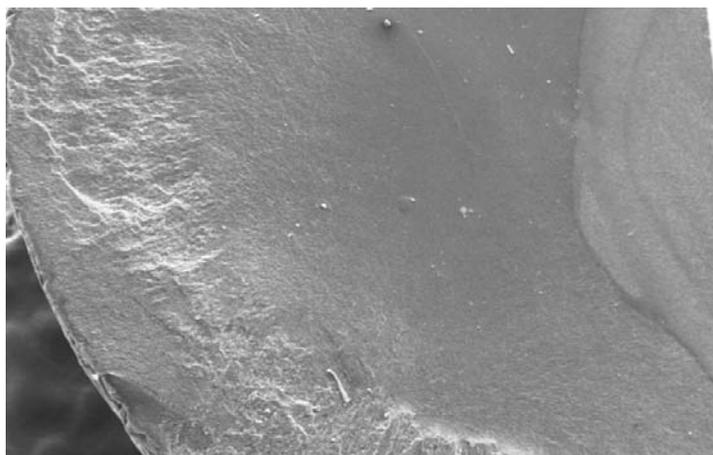


Figura 4.7. Micrografía de un corte transversal de la esfera del material P4W40  
Magnificación: X55.

Las imágenes obtenidas por SEM permitieron apreciar que el soporte tiene una estructura esponjosa, la cual parece incrementarse al ir aumentando el peso molecular del PEG, como se puede observar en la Figura 4.8.

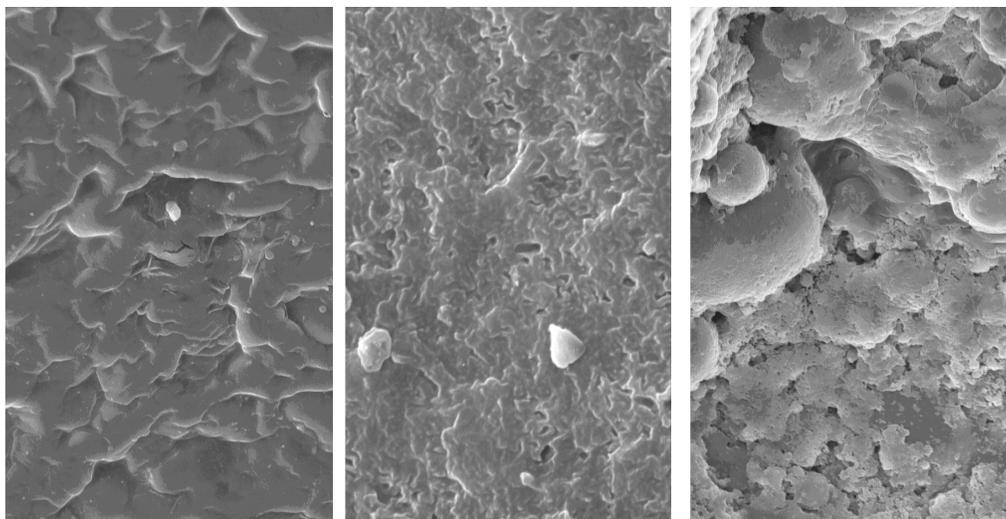


Figura 4.8. Micrografías de los soportes obtenidos empleando P4, P20 y P60, respectivamente. Magnificación: X 600.

Esta estructura se presenta adecuada para su uso como soporte de especies activas a ser empleadas en reacciones catalizadas heterogéneamente, ya que permite el pasaje de reactivos y productos sin grandes problemas difusionales, conduciendo al mismo tiempo a un aumento considerable de la superficie expuesta para la reacción.

Con el agregado de TPA al soporte no se observan cambios sustanciales en la estructura, sin embargo ésta se vuelve más porosa, como se muestra en la Figura 4.9.

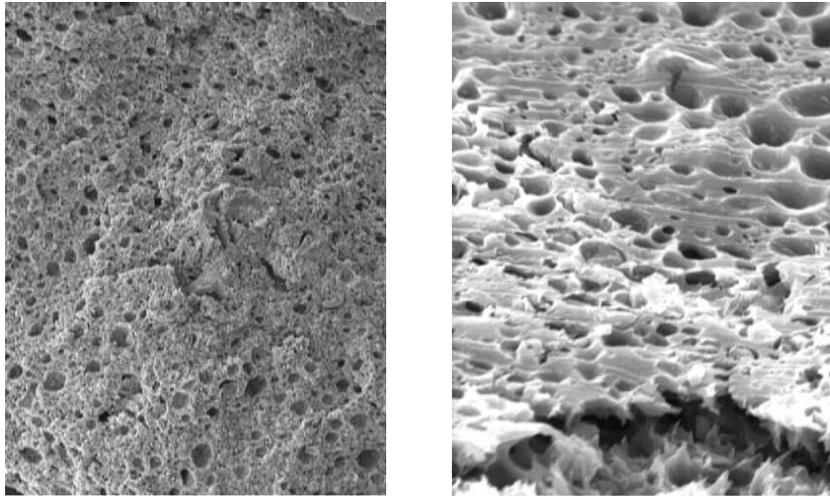


Figura 4.9. Micrografías del soporte P4W20 y P4W40, respectivamente.  
Magnificación: X 1200.

Utilizando la técnica de EDAX acoplada al microscopio electrónico de barrido se efectuó el análisis de la distribución del TPA en el soporte a partir de la medida de la línea  $L\alpha$  característica del wolframio ubicada a 8,4 keV [11], observándose una distribución radial homogénea con un pequeño incremento en la superficie (Figura 4.10.), que se podría asociar a la suma de los fenómenos convectivos y difusivos que tienen lugar durante el descongelamiento y secado de las muestras.

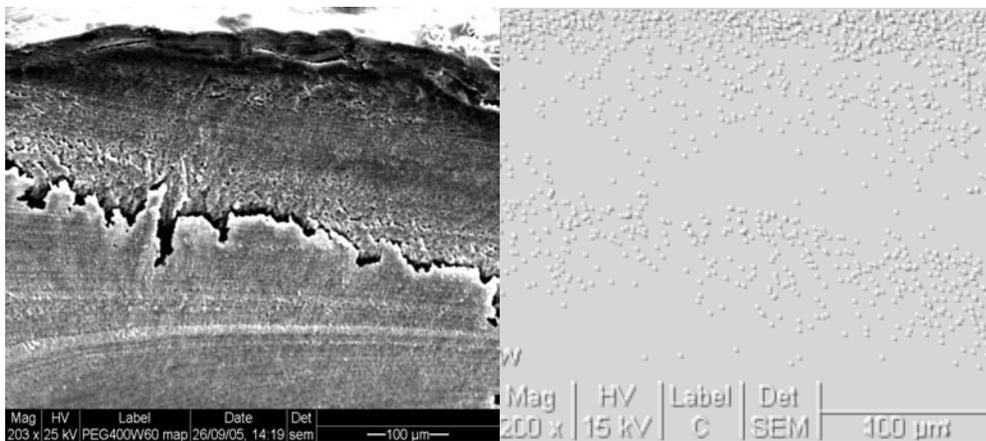


Figura 4.10. Micrografía y esquema EDAX de distribución para W en el polímero P4W40. Magnificación: X200.

#### 4.1.3. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Se obtuvieron los espectros FT-IR de los compuestos empleados en la síntesis de las matrices poliméricas, de todas las muestras preparadas, del TPA másico y, además, de la fase lacunar obtenida por alcalinización de una solución de TPA. Los espectros FT-IR del PVA y los PEGs muestran modos vibracionales característicos de dichos materiales, los cuales están listados en la Tabla 4.1. [12,13].

Tabla 4.1. Modos de vibración de los polímeros utilizados.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estructura	Tipo de vibración
360~366	C-O-C	Esqueletal
531~537	O-C-C	Deformación
845~934	C-O-C - $\text{CH}_2$	Balaceo
1200~1350	$\text{CH}_2$	Deformación
1400~1550	$\text{CH}_2$	Tijera

La región de bajas frecuencias desde 200 hasta  $600 \text{ cm}^{-1}$  son principalmente pobladas con enlaces esqueléticos deformados C-O-C, mientras que las bandas ubicadas entre 845 y  $857 \text{ cm}^{-1}$  son conocidas por ser de conformación sensitiva. Cuando el PEG es disuelto en soluciones acuosas, su estructura es similar a la tipo hélice encontrada en el estado sólido, asumiendo la conformación t-g-t. Esta conformación se refiere a la disposición preferencial en el espacio del grupo PEO (O-C-C-O), donde la conformación g (gauche) se refiere a una alineación de torsión del grupo O-C ligado a los átomos adyacentes C-O, con un ángulo de torsión que va desde  $30$  a  $90^\circ$ , mientras que la configuración t (trans) se refiere a la torsión que sufre el enlace C-C para ángulos ubicados entre  $150$  y  $180^\circ$ . La banda ubicada a  $851 \text{ cm}^{-1}$  ha sido asignada a la conformación t-g-t.

Las vibraciones típicas de cadenas largas en zig-zag de grupos  $-\text{CH}_2-$  son observadas a  $1437 \text{ cm}^{-1}$ , mientras una vibración de balaceo muestra una débil banda a  $1370 \text{ cm}^{-1}$  y una vibración de deformación da una fuerte banda a  $1295$

$\text{cm}^{-1}$ . Las vibraciones de las cadenas C-C son observadas a  $1126$  y  $1059 \text{ cm}^{-1}$ . Los polienos exhiben una banda Raman fuerte entre  $1200$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ; éstas son atribuidas a vibraciones en fase de los enlaces C-C a través de la cadena entera. En la Figura 4.11. se muestran los espectros obtenidos para los polímeros empleados.

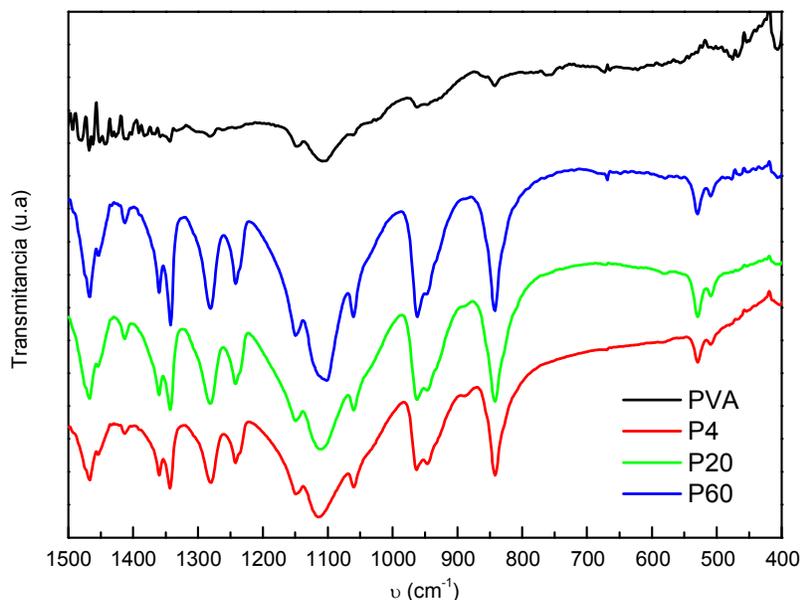


Figura 4.11. Espectros FT-IR de las muestras de PVA, P4, P20, P60.

La estructura del ácido tungstofosfórico  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  consiste en un grupo  $\text{PO}_4$  tetraédrico rodeado por cuatro grupos  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ , constituidos a su vez por tres octaedros de  $\text{WO}_6$  que comparten aristas, unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno que comparten vértices.

Existen cuatro tipos distinguibles de átomos de oxígeno, que se indican con los subíndices *a*, *b*, *c* y *d*.

En la Figura 4.12., los átomos indicados como de tipo *a* son oxígenos centrales, *b* y *c* son oxígenos puente y *d* son oxígenos terminales.

Hay cuatro enlaces  $\text{P-O}_a\text{-W}$ , en los cuales el átomo de oxígeno conecta al fósforo con los wolframios de la estructura, doce  $\text{W-O}_b\text{-W}$  uniendo vértices de diferentes grupos  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ , doce  $\text{W-O}_c\text{-W}$  uniendo aristas de octaedros en cada grupo  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ , y doce  $\text{W=O}_d$  terminales, unidos únicamente a un átomo de wolframio.

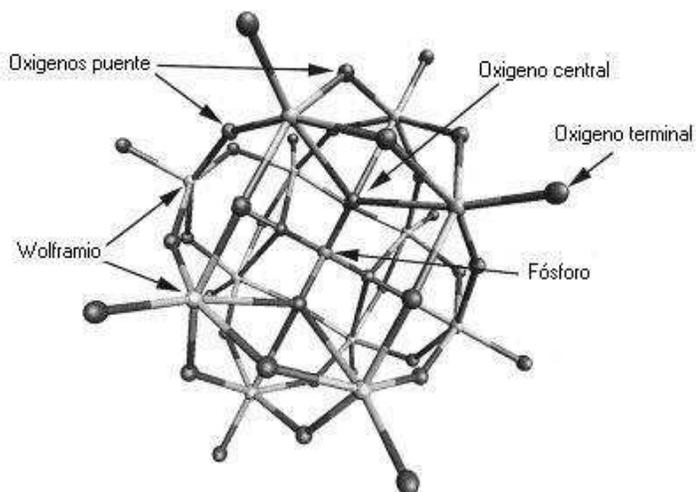


Figura 4.12. Modelo de estructura del TPA.

El espectro del TPA másico presenta bandas que se ubican a 1080, 982, 888 y 793  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.13.), que son atribuidas a los estiramientos P-O<sub>a</sub>, W-O<sub>d</sub>, W-O<sub>b</sub>-W, y W-O<sub>c</sub>-W, respectivamente [10,14].

En la Figura 4.13. se presentan, también, los espectros correspondientes a las muestras obtenidas utilizando PEG de peso molecular 400 Dalton. Puede observarse que, en los correspondientes a las muestras de los materiales conteniendo el heteropoliácido se encuentran presentes las bandas características del TPA másico ubicadas a 1080, 982, 888 y 793  $\text{cm}^{-1}$ , superpuestas a las bandas del soporte.

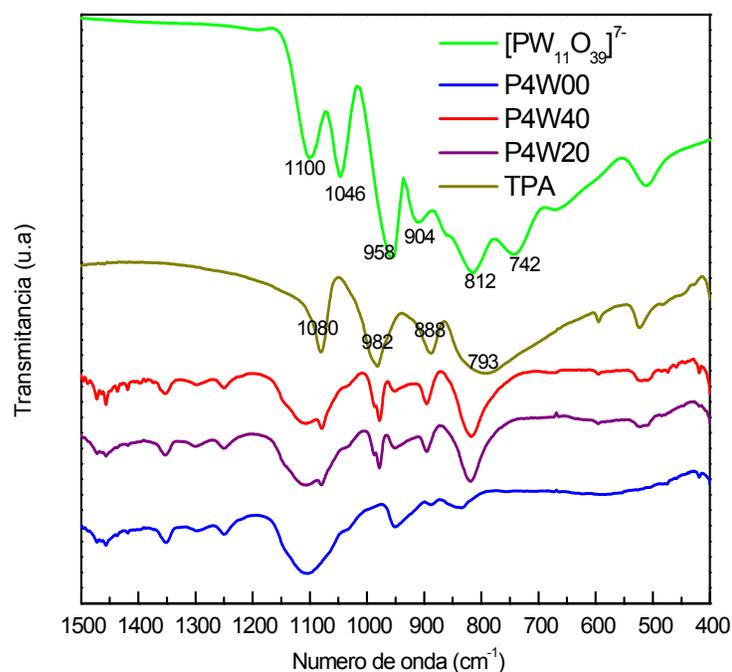
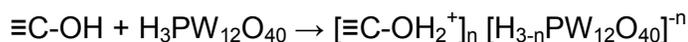


Figura 4.13. Espectros FT-IR de las muestras P4W00, P4W20, P4W40, TPA másico y de la fase lacunar  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ .

La diferencia más evidente observada es que la banda ubicada a  $982\text{ cm}^{-1}$  presenta un desdoblamiento, lo cual indica cierto grado de interacción entre el oxígeno terminal  $\text{W-O}_d$  del compuesto Keggin y la matriz polimérica.

Debido a la naturaleza propia del polímero y del ácido tungstofosfórico, la interacción propuesta podría generarse entre los aniones Keggin y grupos hidroxilo protonados del soporte  $\text{C-OH}_2^+$  [10,15], generados según la siguiente reacción:

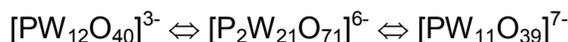


La existencia de interacciones entre la matriz y el TPA no afectan la estructura Keggin del compuesto, la cual se mantiene intacta durante la preparación.

Esto se puso en evidencia por comparación del espectro de la fase lacunar  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ , obtenida a partir de TPA por pérdida de uno de los octaedros de la estructura Keggin original, y el del TPA másico (Figura 4.13.).

Las bandas características de la fase lacunar del TPA aparecen en 1100, 1046, 958, 904, 812 y 742  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos primeras bandas de absorción son asignadas al estiramiento P-O<sub>a</sub>, el cual conduce en este caso a una banda dividida en dos componentes, como consecuencia de la disminución de la simetría del tetraedro central PO<sub>4</sub>.

El anión  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  en soluciones acuosas tiene una estabilidad limitada. A valores de pH de 1,5-2,0 se produce la degradación del mismo en la fase lacunar  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  [16]. Según Pope [17], como resultado del incremento del pH durante la impregnación de diferentes tipos de materiales usados como soporte [18], puede tener lugar el siguiente esquema de transformación:



Los espectros FT-IR de las muestras obtenidas por incorporación de TPA no presentan ni las bandas características de la fase lacunar, ni las de las asignadas al dímero  $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$ .

Las principales bandas del dímero  $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$  asignadas a los estiramientos P-O, W-O, W-O-W aparecen a números de onda similares a los del anión  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [19]. Por esta razón, no se puede asegurar o descartar la presencia del mismo en base a los resultados de FT-IR.

Cabe señalar que se observó similar comportamiento para las muestras obtenidas utilizando PEG de peso molecular 2000 y 6000 Dalton, de manera que se puede concluir que todos los materiales preparados contienen TPA con su estructura Keggin intacta (Figuras 4.14. y 4.15.).

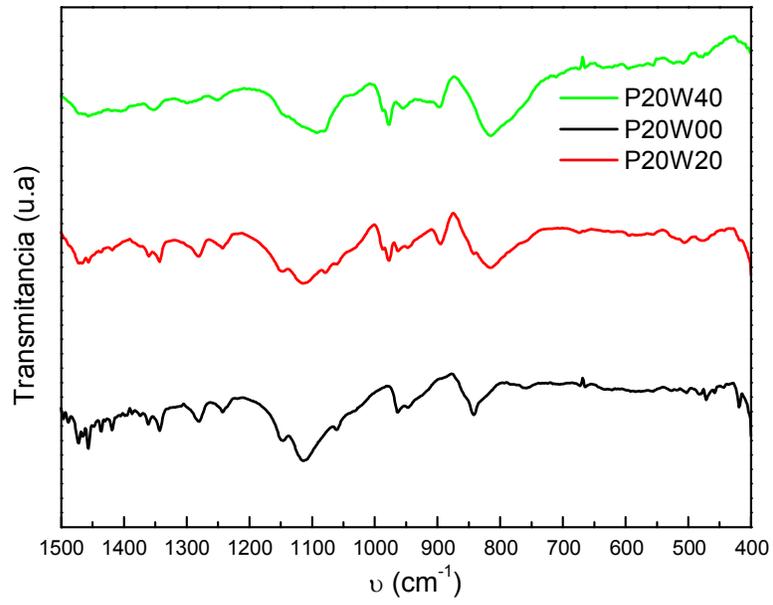


Figura 4.14. Espectros FT-IR de las muestras P20W00, P20W20 y P20W40.

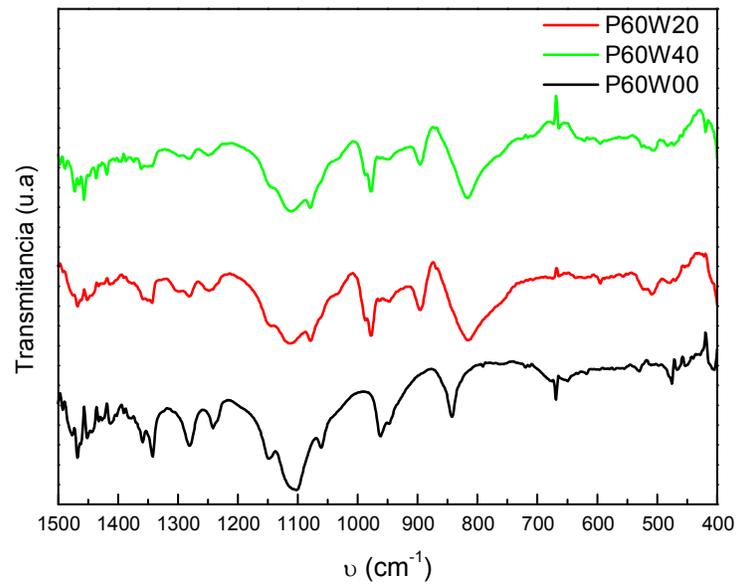


Figura 4.15. Espectros FT-IR de las muestras P60W00, P60W20 y P60W40.

#### 4.1.4. Análisis térmicos

##### 4.1.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de los materiales obtenidos muestra, en todos los casos, dos procesos de pérdida de masa claramente diferenciados. El primer proceso se asocia a la pérdida de agua fisisorbida en el material, mientras que el segundo se atribuye a la degradación térmica del polímero.

El porcentaje de agua fisisorbida (medida como pérdida de masa en el material) de las matrices preparadas sin TPA es menor al 10%, y disminuye a medida que aumenta el peso molecular del PEG utilizado. Este hecho se puede asignar a la menor cantidad de grupos -OH por molécula de PEG en la matriz.

El segundo proceso de pérdida de peso corresponde a la degradación de la matriz polimérica, comenzando con la deshidratación de las cadenas alrededor de 250 °C y, seguidamente a este evento, la degradación de los remanentes, alrededor de 350 °C, con generación de aldehídos, cetonas, éteres y agua como productos finales [20,21].

Se definió la temperatura de degradación del material como aquella temperatura donde el gradiente de pérdida de masa en los diagramas de TGA es máximo. Para las matrices sin agregado de TPA se observó que la temperatura de degradación de la misma aumenta en función del peso molecular del PEG utilizado (Figura 4.16.).

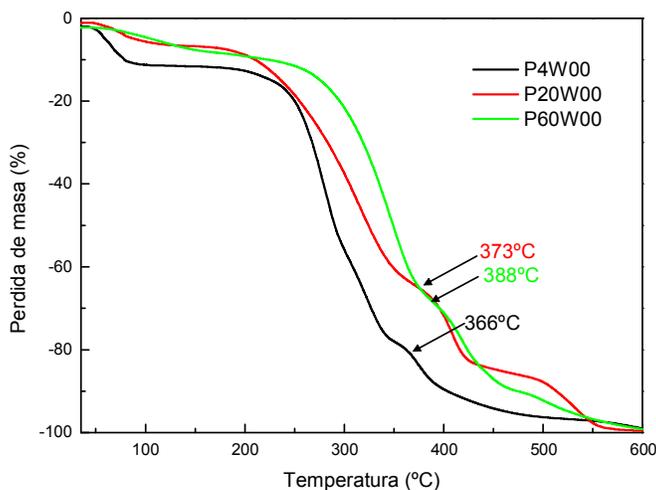


Figura 4.16. Diagramas de TGA de las matrices sin TPA agregado.

El proceso de degradación térmica de la matriz ocurre entre 250 y 400 °C. El mismo proceso de degradación se observa a menores temperaturas cuando los materiales contienen TPA, sucediendo en el rango comprendido entre 150 y 250 °C. En la Tabla 4.2. se presentan los datos experimentales de porcentaje de masa perdida para cada matriz y la temperatura a la que ocurre cada proceso.

Tabla 4.2. Masa perdida y temperatura del proceso (T) de las muestras.

Material	masa perdida (%)	T proceso 1 (°C)	masa perdida (%)	T proceso 2 (°C)
P4W00	10,9	128	76,8	366
P4W20	8,6	121	46,8	267
P4W40	5,0	112	37,7	218
P20W00	9,4	155	59,5	373
P20W20	5,3	129	51,2	303
P20W40	4,1	119	38,8	260
P60W00	8,0	231	60,1	388
P60W20	5,5	133	49,6	320
P60W40	4,4	120	40,4	320

Al agregar TPA se produce una disminución de la estabilidad térmica de los soportes, lo cual se debe a que la presencia de un ácido favorece la descomposición del polímero por deshidratación.

También se observa que al aumentar el peso molecular del PEG las matrices que contienen TPA son levemente más estables térmicamente. Esta observación se puede explicar si se tiene en cuenta la existencia de interacciones entre el compuesto Keggin y la matriz, por medio de los grupos –OH presentes tanto en el PVA como en el PEG, podrían estabilizar la estructura obtenida, paso previo a su descomposición [20]. La degradación térmica del soporte es total a 600 °C en todos los materiales estudiados.

En las Figuras 4.17., 4.18. y 4.19. se muestran los diagramas termogravimétricos para las muestras generadas con P4, P20 y P60, respectivamente.

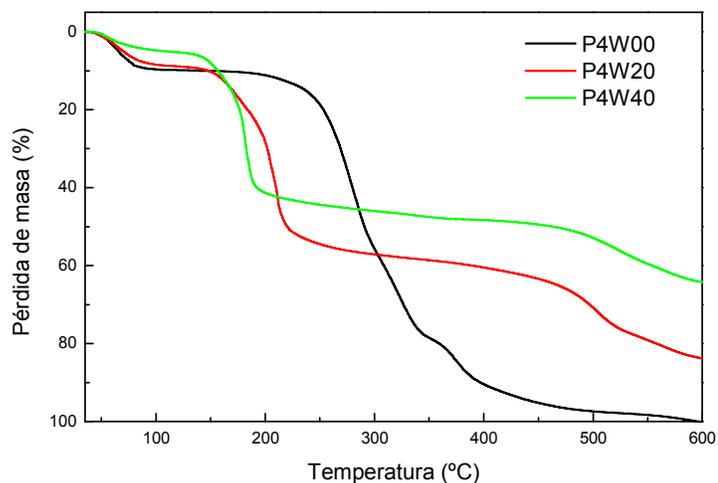


Figura 4.17. Diagramas de TGA de las muestras preparadas con PEG de peso molecular 400 Dalton.

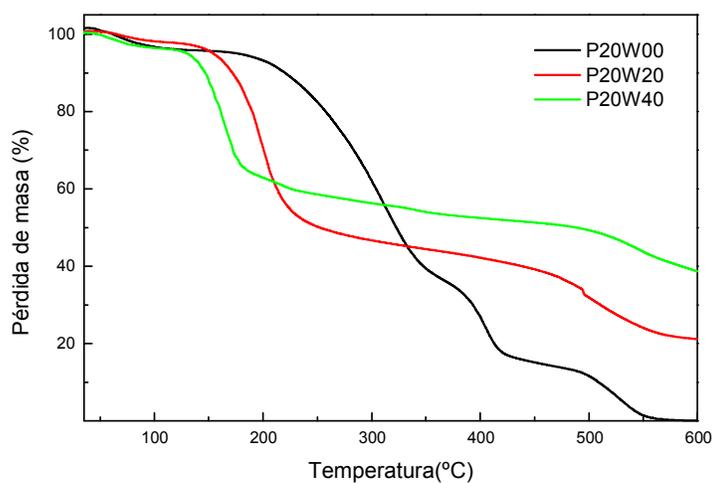


Figura 4.18. Diagramas de TGA de las muestras obtenidas con PEG de peso molecular 2000 Dalton.

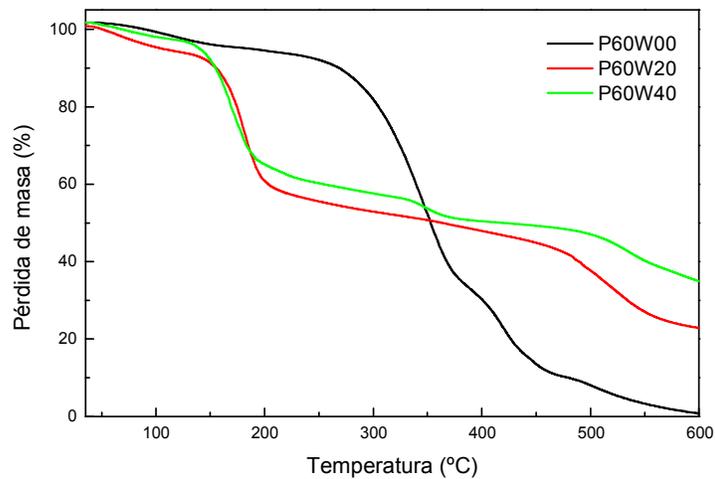


Figura 4.19. Diagramas de TGA de las muestras preparadas con PEG de peso molecular 6000 Dalton.

#### 4.1.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los diagramas de DSC para las matrices conformadas por PEG 2000 (P20) y PEG 6000 (P60) presentaron, a bajas temperaturas, una banda endotérmica asociada al proceso de fundido de los cristales de PEG, coherentemente con lo que se observa por la técnica de DRX con respecto a los picos de difracción asignados a la presencia de dominios de PEG cristalino, este comportamiento cristalino no se observa, como es esperable para P4.

El P20 presentó el pico endotérmico relacionado con el fundido de los cristales a 325,5 K (52,3 °C), correspondiendo a un solo proceso y presentando una entalpía asignable a la fusión del cristal de 0,2 kJ/g.

De la misma manera, para el P60 la temperatura observada fue 333 K (60 °C) y presenta una entalpía asignable a la fusión de 0,2 kJ/g. (Figura 4.20.). En este punto se observa que se produce un aumento de la temperatura de fusión con el peso molecular del PEG, pero no un aumento medible de las entalpías, debido a que las interacciones son las mismas en todos los casos y no dependen fuertemente de la masa.

Los picos exotérmicos que se observan en la Figura 4.20. se relacionan a fenómenos de deshidratación y descomposición.

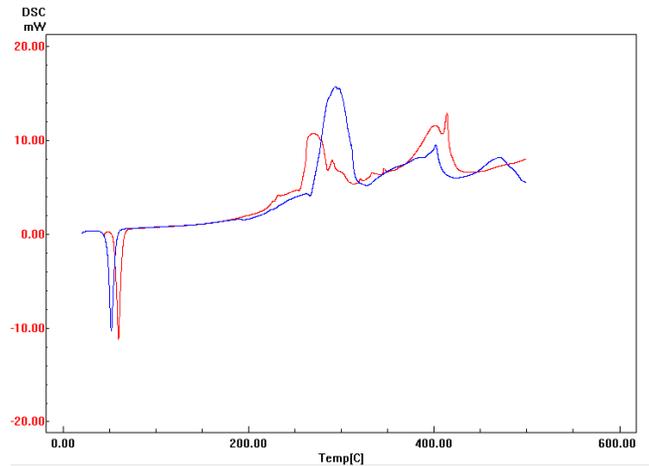


Figura 4.20. Diagramas de DSC de P20 (azul) y P60 (rojo).

La presencia de PVA en la matriz lleva a una desestabilización de la estructura cristalina del PEG, lo cual se observa como una disminución de la temperatura de fusión para las estructuras cristalinas de polietilenglicol (Figura 4.21.).

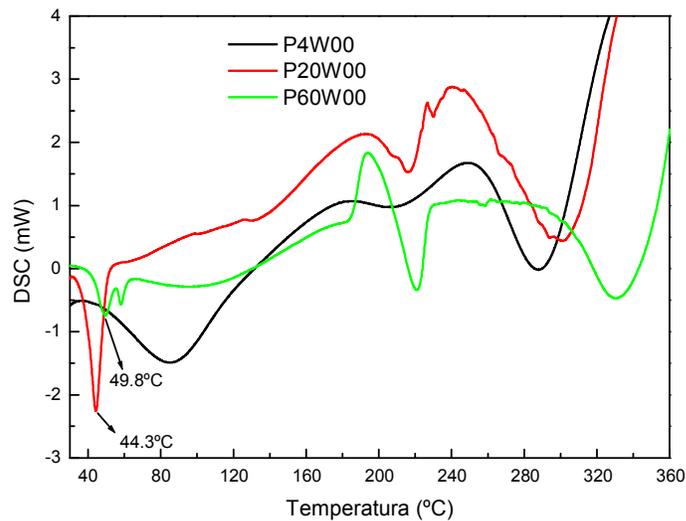


Figura 4.21. Diagramas de DSC de las matrices sin TPA agregado.

En todos los casos, a partir de 220 °C comienza a degradarse el polímero, y en el rango 250-320 °C se produce la destrucción total del mismo con liberación de compuestos carbonados [20,21]. Las matrices obtenidas con PEG de mayor peso molecular presentaron un corrimiento de los procesos de descomposición hacia mayores temperaturas.

Por otro lado, los materiales conteniendo TPA mostraron bandas de degradación similares, pero a temperaturas menores que las matrices sin TPA, ubicándose los procesos de destrucción térmica en el rango ubicado entre 150 y 350 °C [22,23] (Figuras 4.22. y 4.23.). En todos los casos, la presencia de TPA favorece la destrucción de la matriz, que ocurre a temperaturas más bajas, como se puede observar en los diagramas obtenidos.

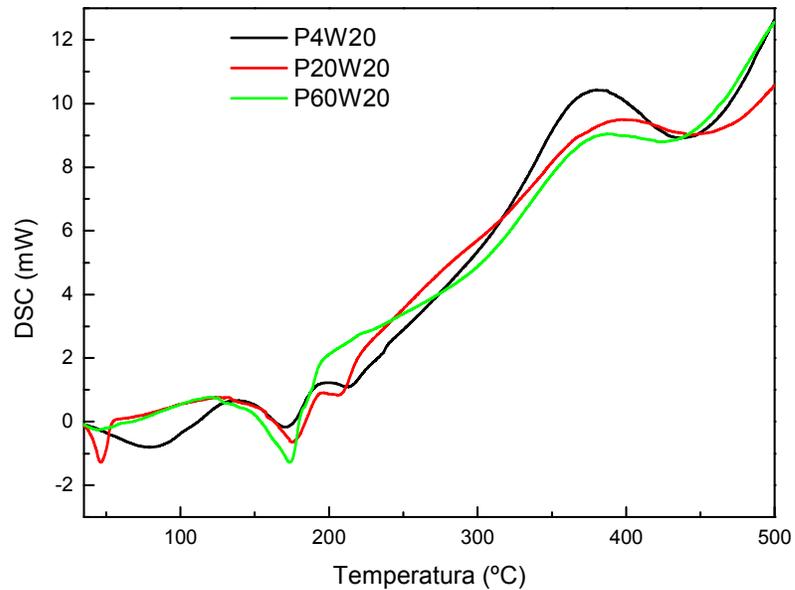


Figura 4.22. Diagramas de DSC de las muestras con 20% de TPA.

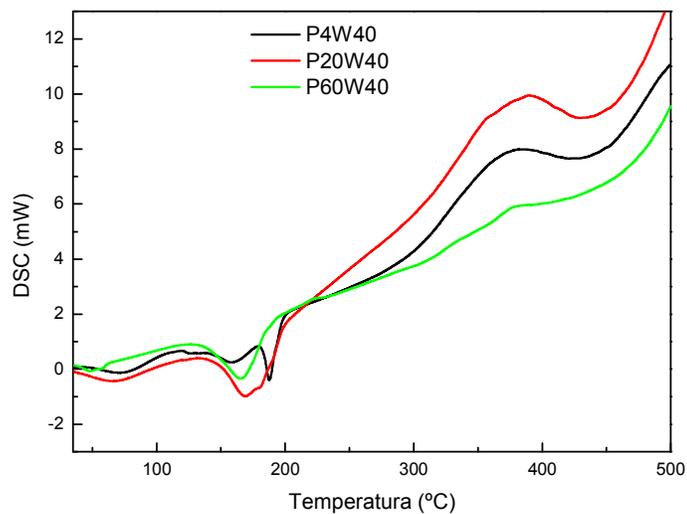


Figura 4.23. Diagramas de DSC de la muestras con 40% de TPA.

Se obtuvo una buena coincidencia entre los resultados obtenidos mediante DSC y los mencionados previamente, correspondientes a TGA, ya que se observó para distintos métodos de análisis térmico, similar respuesta para los procesos de destrucción del material.

Se puede observar como la presencia de TPA desestabiliza y produce la destrucción temprana de la matriz a partir de 150 °C, a diferencia de 250 °C alcanzado por la matriz soporte, visualizado en la Figura 4.24, en la que se muestra, a modo de ejemplo, el análisis DSC para las distintas muestras generadas con P4.

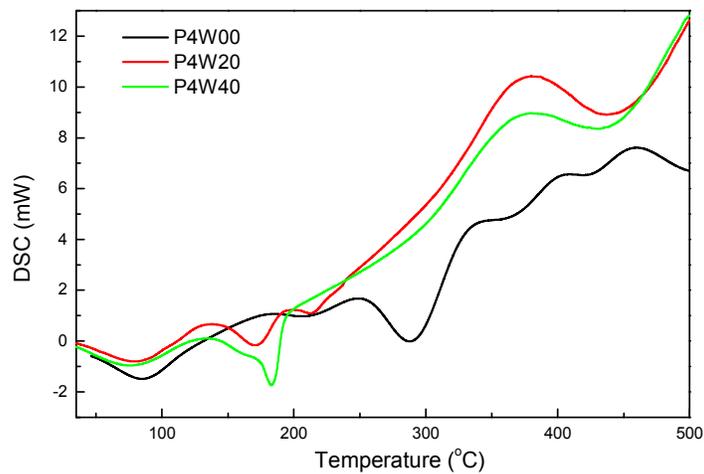


Figura 4.24. Diagramas de DSC de las muestras usando PEG de 400 Dalton.

#### 4.1.5. Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-visible (DRS).

Con el fin de complementar la caracterización de los materiales en estudio, se ha recurrido a la espectroscopía electrónica de reflectancia difusa para obtener los espectros de la región ultravioleta y visible de las muestras, con el fin de determinar la simetría y el entorno de los iones metálicos a través de las bandas de transición electrónicas d-d y la banda de transferencia de carga (LMTC) del wolframio.

El espectro de transferencia de carga de la mayoría de los polioxoaniones sin reducir aparece en la región 200-500 nm. El mismo consiste de bandas de transferencia de carga que se corresponden a transferencias electrónicas entre Oxígeno→Metal [24]. De acuerdo a Noyima y col. [25], existen dos o tres cromóforos debido al enlace entre el ión metálico y los oxígenos terminales, los oxígenos que comparten aristas y los oxígenos que comparten vértices en los polioxometalatos.

El enlace entre el oxígeno terminal y el ión metálico posee un importante carácter de doble enlace y su espectro de transferencia de carga se visualiza usualmente en la región de mayor energía.

Por otro lado, el wolframio en coordinación tetraédrica exhibe dos bandas de absorción a 220 y 260 nm, mientras que en posición octaédrica presenta, adicionalmente, otra banda a mayor longitud de onda.

Para HPAs lacunares se observan dos bandas, una centrada en 200 y otra en 250 nm. La primera se asigna a la transición de transferencia de carga  $p\pi-d\pi$  del enlace  $O_d \rightarrow M$  y la de menor energía a la transferencia  $pc-dc$  del enlace  $O_{b,c} \rightarrow M$  [26].

Los espectros DRS obtenidos para el TPA, el PVA, el P20 y los soportes sin agregado de heteropoliácido se muestran en la Figura 4.25.

Para la muestra de TPA másico, se observan bandas atribuibles a LMTC a 210-256 nm y otra que se extiende desde 290 a 360 nm, indicando la presencia del átomo de wolframio en coordinación octaédrica [27,28].

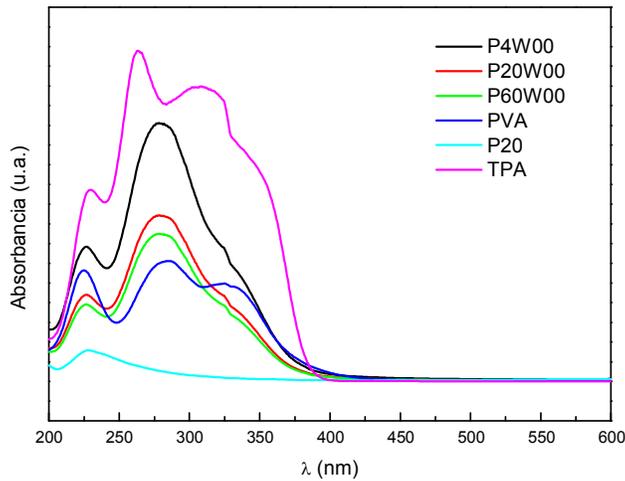


Figura 4.25. Espectros DRS de las matrices sin adición de TPA, PVA, P20 y TPA másico.

Los espectros de las muestras de polímeros y TPA soportado presentan gran similitud en la forma de las bandas. Al mismo tiempo y en concordancia con las otras técnicas aplicadas no se observa degradación del TPA a wolfratos tetraédricos (Figuras 4.26. y 4.27.), ya que no se visualiza un incremento en la banda a 220 nm.

Por otra parte, las bandas correspondientes a HPAs lacunares no se aprecian en los espectros. Este resultado se encuentra en concordancia con los obtenidos por FT-IR con respecto al mantenimiento de la estructura Keggin de forma intacta en la matriz.

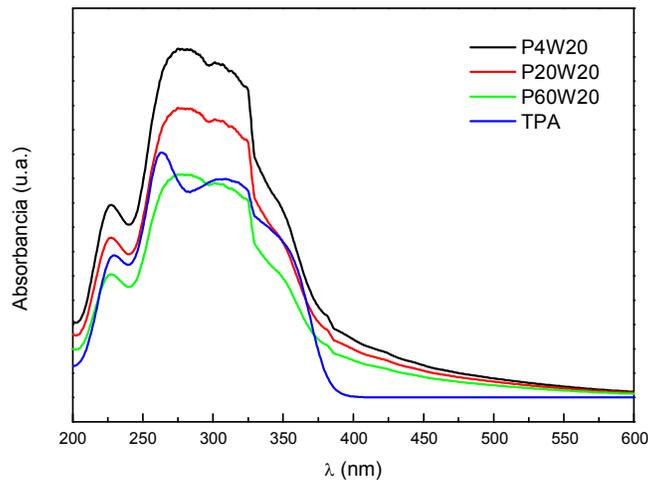


Figura 4.26. Espectros DRS de las distintas muestras con 20% de TPA y TPA másico.

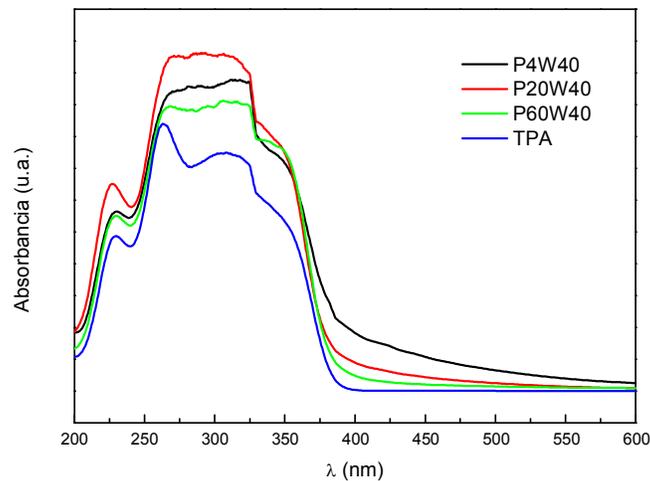


Figura 4.27. Espectros DRS de las diferentes muestras con 40% de TPA y TPA másico.

Cuando la radiación incide sobre un sistema capaz de absorber y dispersar fotones la ley de Lambert-Beer no es muy utilizada, siendo más adecuado un tratamiento fenomenológico como el de Schuster, Kubelka y Munk (SKM) [29]. El mismo se aplica cuando las partículas son grandes comparadas con la longitud de onda y su ubicación es de tal manera que producen fases coherentes entre los fotones dispersados por centros adyacentes.

Aplicando el análisis SKM a los máximos de señal a 220 nm y 260 nm, y luego calculando el cociente de las funciones de remisión ( $F_{260}/F_{220}$ ), se observa que los materiales mostraron un comportamiento intermedio entre el que presentaron las matrices poliméricas sin TPA y el correspondiente a TPA másico (Figura 4.28). No obstante los materiales formados empleando P4 y P20 presentaron una respuesta más cercana a la de las matrices poliméricas, que puede estar relacionado con la mejor dispersión del TPA en las matrices, como se observó por XRD. Para el caso de los materiales obtenidos empleando P60, la presencia de cristalitas de TPA conducen a un ligero aumento de la relación de funciones de remisión.

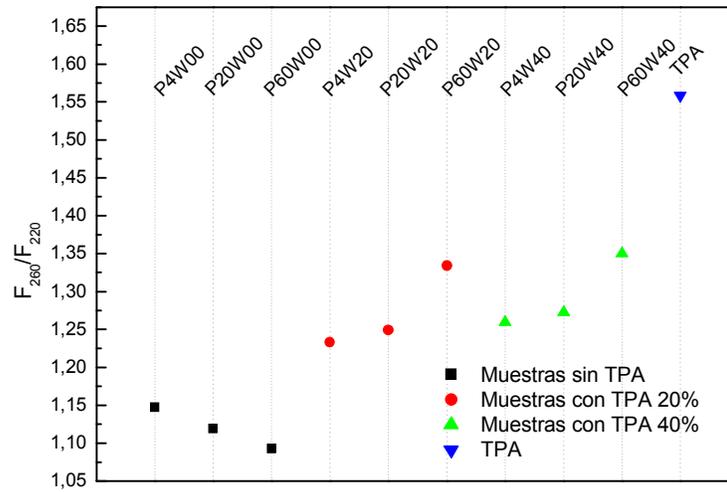


Figura 4.28. Cociente de funciones de remisión para TPA y todos los materiales preparados.

#### 4.1.6. Titulación potenciométrica.

La titulación potenciométrica permite evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos.

Las curvas de titulación potenciométrica que se obtuvieron para todas las muestras conteniendo TPA se muestran en la Figura 4.29.

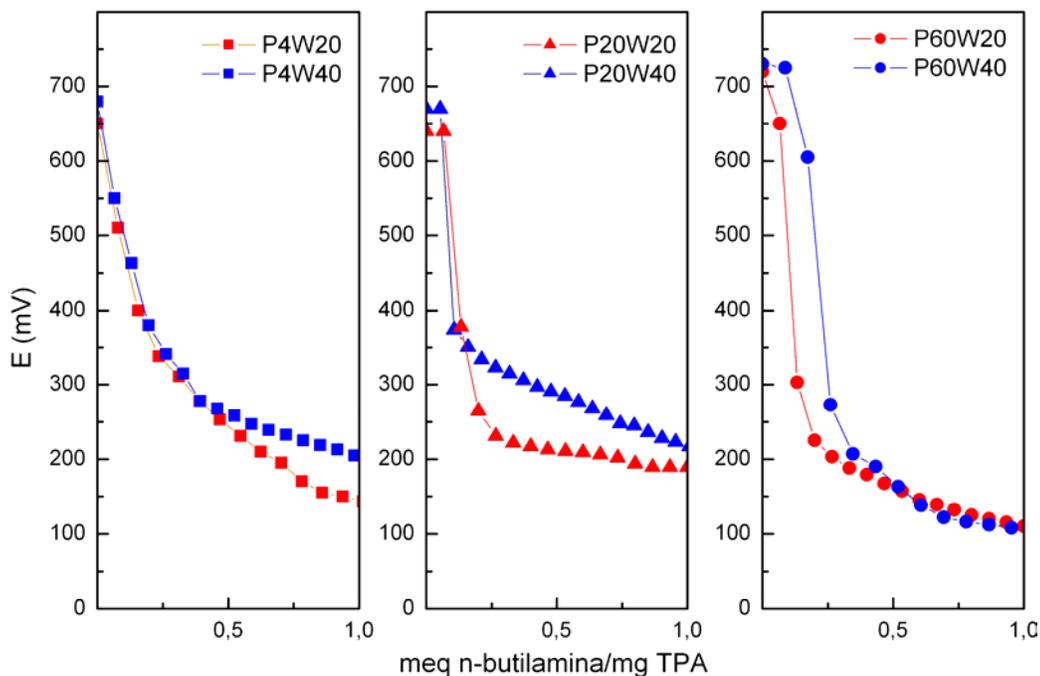


Figura 4.29. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales conteniendo TPA.

La Tabla 4.3. Presenta los potenciales de equilibrio iniciales para cada material.

Tabla 4.3. Potencial inicial de electrodo de los materiales preparados conteniendo TPA.

	Ev (mv)		
	P4	P20	P60
TPA 20%	650	670	720
TPA 40%	680	620	730

Como criterio de interpretación de los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica de los materiales obtenidos, se define que el potencial inicial del electrodo  $E_v$  (mV) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales.

El valor de meq base/g de sólido en que se alcanza un plateau indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado, que también puede ser estimado a través del área bajo la curva de titulación.

La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la escala propuesta por Pecchi [30] (Tabla 4.4.).

Tabla 4.4. Relación entre el potencial inicial de electrodo y la fuerza ácida.

$E_v$ (mV)	Tipo de sitio ácido
$E > 100$ mV	sitios muy fuertes
$0 < E < 100$ mV	sitios fuertes
$-100 < E < 0$ mV	sitios débiles
$E < -100$ mV	sitios muy débiles

Según lo dicho anteriormente, los valores de  $E_v$  indicados en la Tabla 4.3., situados en el rango 650-720 mV, muestran que los materiales obtenidos poseen características de superácidos y que dicha característica cambia muy ligeramente con el tipo de PEG utilizado para la síntesis de la matriz polimérica.

La mayor fuerza ácida presentada por los materiales sintetizados empleando P60, la cuál es cercana a la reportada para el TPA másico, puede atribuirse a la presencia de pequeños cristales del heteropoliácido, como resultado de la pobre dispersión del mismo en la matriz. La formación de estos aglomerados cristalinos de TPA es debida a la menor proporción de grupos  $-OH$  por unidad de peso de la matriz polimérica, capaces de ser protonados e interactuar electrostáticamente con las especies  $[H_{3-x}PW_{12}O_{40}]^{x-}$ .

Con respecto al número de sitios ácidos determinados por titulación potenciométrica, se verifica un incremento del mismo al aumentar el contenido de TPA en la muestra, independientemente del PEG utilizado en la misma.

El número de sitios varía en el siguiente orden:

$$P20W40 > P20W20 \geq P4W40 > P4W20 > P60W40 > P60W20$$

Las muestras obtenidas empleando P20 son las que presentan el mayor número de sitios ácidos. El mayor valor de sitios determinados por titulación en esta muestra, se puede asignar principalmente a dos factores: la dispersión del TPA y a la mayor apertura de los canales presentes en la matriz polimérica. El primero de éstos es el responsable del menor número de sitios determinado en las muestras preparadas usando P60. En tanto que para las muestras sintetizadas utilizando P4 y P20, en las cuales el TPA se encuentra altamente disperso, es la presencia de una estructura de canales más abierta en las muestras preparadas con P20, que permite el acceso de la n-butilamina a un mayor número de sitios ácidos.

#### 4.1.7. Lavado de las muestras

Las esferas conteniendo TPA fueron sometidas a dos lavados consecutivos en tolueno a reflujo de 8 h cada uno, con el fin de liberar el ácido no retenido en la matriz.

Luego se midió wolframio en las aguas de lavado usando EAA, no detectando, dentro de los límites de detección de la técnica, el metal en ninguna de las aguas de lavado obtenidas, independientemente de las diferentes matrices empleadas como soporte.

Esto permite inferir que el TPA se encuentra firmemente asociado a la matriz, frente a la acción de solventes no polares.

Se puede afirmar que se han obtenido materiales aptos para su uso como catalizadores heterogéneos netos, que pueden actuar sin que exista contribución de catálisis homogénea, como es el caso cuando se utilizan soportes que no inmovilizan totalmente al TPA.

#### 4.1.8. Análisis de textura por métodos reológicos

A partir de la compresión de las esferas hasta la pérdida de estructura, se observó que el comportamiento se corresponde con un incremento en las características cristalinas, este carácter de grado cristalino aumenta en función del peso molecular del PEG utilizado para dar forma al material (Figura 4.30.).

Se observó que las esferas de polímero presentan, frente al análisis de compresión, un mayor grado de interacción de dominios a nivel molecular a medida que aumenta el peso molecular del polietilenglicol utilizado.

Asimismo, el incremento de la concentración de TPA tiene un efecto similar sobre el soporte, incrementando el carácter cristalino de la estructura.

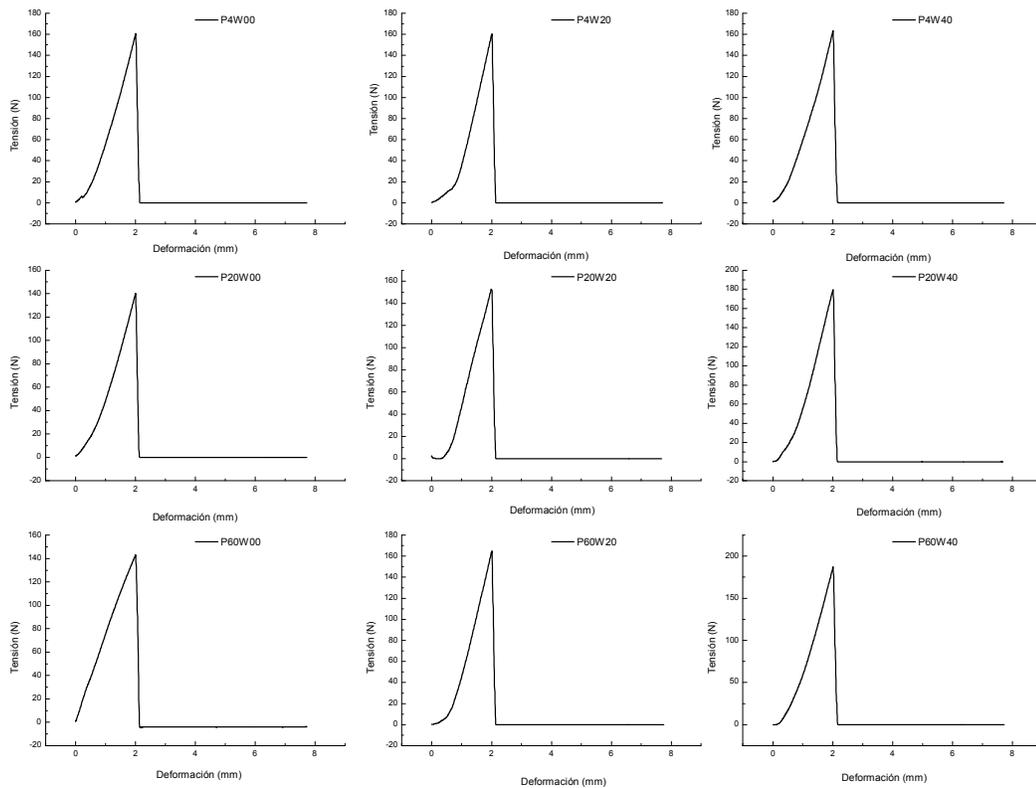


Figura 4.30. Diagramas de la tensión en función de la deformación para todos los materiales sintetizados.

#### 4.1.9. Análisis por MAS-NMR de $^{31}\text{P}$

Los espectros de MAS-NMR de  $^{31}\text{P}$  fueron realizados para todas las muestras conteniendo TPA, los cuales se presentan en la Figura 4.31. En todos los casos se observó una única señal centrada en  $15,0 \pm 0,2$  ppm. En literatura se reseña que el desplazamiento químico de las señales de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR depende fuertemente del contenido de agua. Para el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , los estados hidratados están dominados por señales muy agudas en el rango  $-15,0$  a  $-15,6$  ppm [31-33].

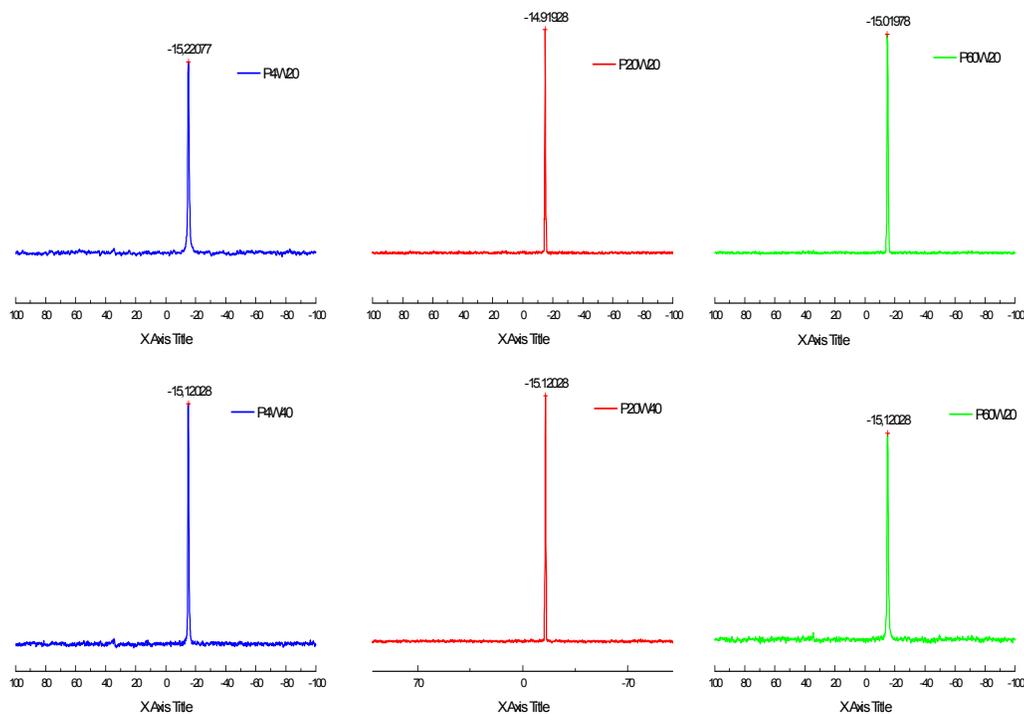


Figura 4.31. Espectros de MAS-NMR de  $^{31}\text{P}$  de las muestras conteniendo TPA.

Cabe señalar que el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  másico presenta una señal para  $^{31}\text{P}$  centrada en  $15,0$  ppm [34-36]. Por su parte, las líneas características asignadas a la presencia del anión dimérico  $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$  y del lacunar  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  se ubican

a  $-12,1$  y  $-10,8$  ppm, respectivamente [16]. De modo que, mediante esta técnica fue posible corroborar que la estructura del compuesto Keggin se mantiene sin descomposición dentro de la red del polímero, como también se puso en evidencia por medio de los espectros obtenidos por la técnica de FT-IR para el caso de la especie lacunar. Adicionalmente, permitió establecer que las muestras tampoco contienen la especie dimérica, cuya presencia no había sido posible descartar mediante FT-IR.

## 4.2. Evaluación catalítica

### 4.2.1. Síntesis de acetato de 2-etilhexilo

El estudio de la reacción de Fischer para obtención de un éster, con importancia en la industria, se llevó a cabo usando como catalizadores los materiales poliméricos sintetizados.

Se presentan los resultados obtenidos expresados como masa de reactivo (ácido acético, en adelante AcH) y producto (acetato de 2-etilhexilo, en adelante éster), tanto en mmoles como en moles % con respecto a la masa total, selectividad (%), conversión (%) y rendimiento (%).

La conversión se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión \%} = \frac{[\text{AcH (mmoles/l)}]_{t=0} - \text{AcH (mmoles/l)}_{t=t}}{\text{AcH (mmoles/l)}_{t=0}} \times 100$$

La selectividad se calculó en base a la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad \%} = \frac{\text{Ester (mmoles/l)}_{t=t} \times 100}{[\text{AcH (mmoles/l)}_{t=0} - \text{AcH (mmoles/l)}_{t=t}]}$$

Por su parte, a partir de la relación entre conversión, selectividad y rendimiento se puede calcular este último, ya que se define la selectividad como la razón entre rendimiento y conversión.

En primer lugar, se ensayó el comportamiento catalítico de todos los materiales con todos los sustratos seleccionados, en condiciones de reacción sin solvente a la temperatura de 60°C, monitoreando la reacción por medio de cromatografía gaseosa (CG). En la Figura 4.32. Se representan los valores de rendimiento a éster obtenidos en función del tiempo empleando los distintos catalizadores basados en TPA incluido en PVA-PEG.

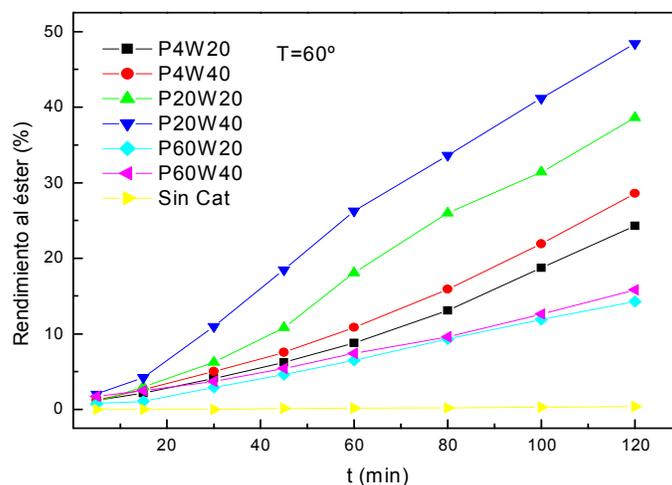


Figura 4.32. Rendimiento a éster en función del tiempo empleando los materiales basados en TPA inmovilizado en matrices poliméricas.

Por su parte, en la Tabla 4.5. se resumen los resultados obtenidos a 120 min de reacción, empleando las diferentes muestras en la esterificación llevada a cabo con una relación molar de alcohol/AcH/catalizador de 6/3/0,01.

Tabla 4.5. Comportamiento de los catalizadores basados en TPA soportado en las matrices poliméricas en la esterificación de 2-etilhexanol.

Nº	Muestra	Ester (mmol)	AcH (mmol)	Selectividad (%)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
1	P4W20	0,70	2,27	95,88	24,50	23,49
2	P4W40	0,86	2,11	96,40	29,67	28,60
3	P20W20	1,16	1,83	98,97	39,00	38,60
4	P20W40	1,45	1,47	95,00	51,00	48,45
5	P60W20	0,43	2,55	95,07	15,00	14,26
6	P60W40	0,47	2,51	96,73	16,33	15,80
7	No cat	0,01	2,98	57,00	0,67	0,38

Tiempo de reacción: 120 min; relación molar de alcohol/AcH/catalizador: 6/3/0,01.

Se observó que los catalizadores preparados usando P20 presentan el mejor comportamiento catalítico independientemente del contenido de TPA. La reacción catalizada por la muestra P20W40 (entrada 4) condujo a la conversión más alta (51% a 120 min).

Los valores de conversión presentados en la Tabla 4.5 muestran, además, que independientemente del peso molecular del PEG utilizado para la síntesis de la matriz polimérica, la conversión aumenta al incrementarse el contenido de TPA en el catalizador (por ejemplo, entradas 3 y 4). Este incremento está en concordancia con el mayor número de sitios ácidos estimado por titulación potenciométrica al incrementarse la cantidad de TPA incorporada.

Por otra parte, los valores de conversión obtenidos utilizando las matrices formadas tanto con P4 como con P60 son menores, encontrándose que los mismos decrecen independientemente del contenido de TPA, de acuerdo al siguiente ordenamiento: P20WXX > P4WXX > P60WXX.

La selectividad al éster obtenida empleando todos los catalizadores evaluados fue muy alta (superior al 95%), ya que la formación de subproductos resultantes de deshidratación del alcohol es mínima.

De acuerdo a los resultados obtenidos por CG, se determinaron las mejores condiciones de reacción para la obtención del éster. Asimismo se estudió el comportamiento cinético del material que presentó un mejor desempeño (P20W40), utilizando nuevamente CG para seguir el curso de la reacción, llevada a cabo a 60°C con una relación molar alcohol/AcH/catalizador de 6/3/0,01.

Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Comportamiento en función del tiempo del catalizador P20W40 en la esterificación de 2-etilhexanol.

t (min)	Ester (mmol)	AcH (mmol)	Selectividad (%)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
5	0,06	2,92	75,75	2,67	2,02
15	0,13	2,84	79,31	5,33	4,23
30	0,33	2,64	91,58	12,00	10,99
45	0,56	2,43	97,37	19,00	18,50
60	0,79	2,15	92,75	28,33	26,28
80	1,01	1,98	98,94	34,00	33,64
100	1,24	1,73	97,32	42,33	41,20
120	1,49	1,47	97,39	51,00	49,67
480	2,72	0,24	98,55	92,00	90,67
1200	2,88	0,08	98,63	97,33	96,00

Temperatura de reacción: 60 °C; relación molar de alcohol/AcH/catalizador: 6/3/0,01

El gráfico de la Figura 4.33. Muestra la variación de la conversión porcentual de AcH en función del tiempo.

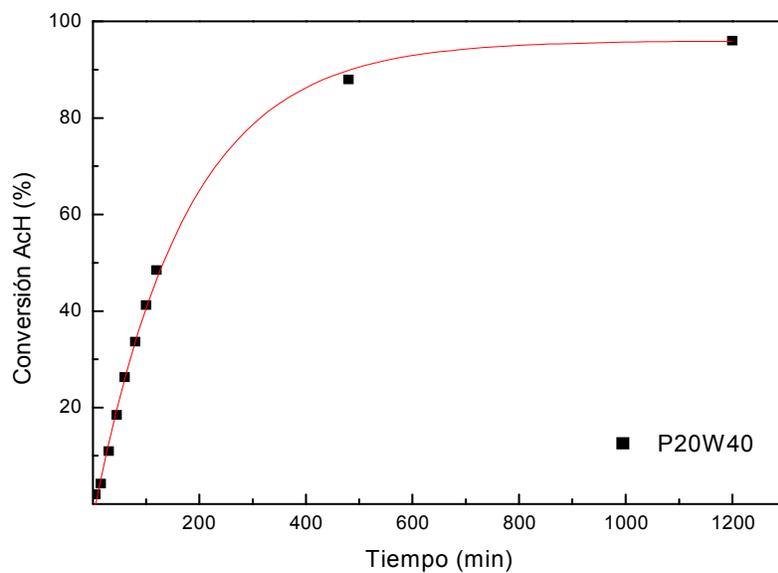


Figura 4.33. Conversión porcentual en la esterificación catalizada por P20W40.

Suponiendo un comportamiento cinético de pseudo-primer orden [37,38], graficando el logaritmo de [AcH] en función del tiempo (Figura 4.34.), se observó comportamiento lineal. Esto permitió estimar por regresión lineal el valor de la constante cinética  $k$ , siendo el valor estimado de  $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

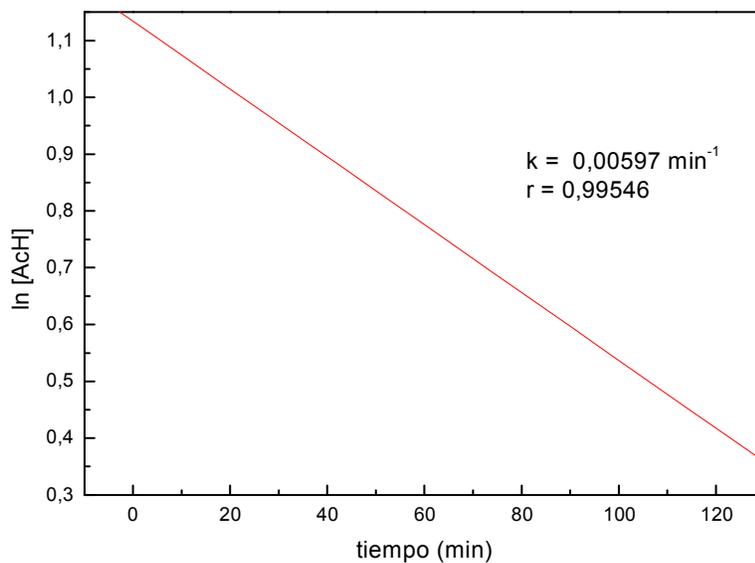


Figura 4.34. Comportamiento cinético de la reacción para el material P20W40.

Por su parte, la Figura 4.35. Muestra la evolución del producto (éster), de la concentración del reactivo (ácido acético) y de la selectividad de la reacción en función del tiempo.

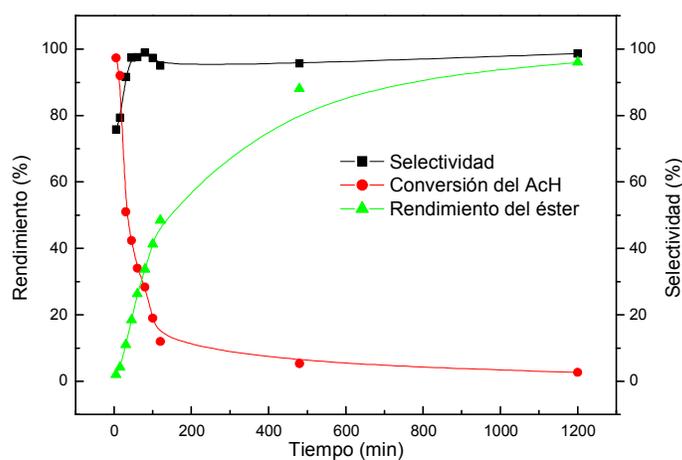


Figura 4.35. Selectividad, conversión y rendimiento al éster usando el catalizador P20W40.

Se observa que la reacción alcanza un rendimiento de 50% en torno a 120 min y con buena selectividad.

Se repitió la reacción a distintas temperaturas a fin de poder determinar constantes termodinámicas utilizando la ecuación de Arrhenius. La Figura 4.36. Presenta los resultados obtenidos a distintas temperaturas.

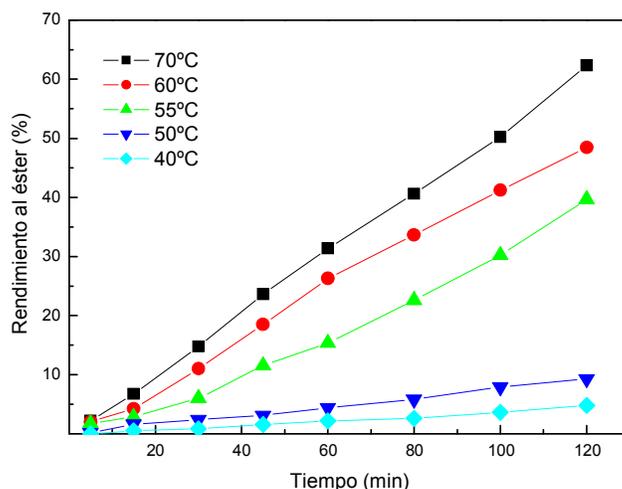


Figura 4.36. Rendimiento al éster obtenido a distintas temperaturas en función del tiempo empleando el catalizador P20W40.

Las reacciones que proceden a menor temperatura (40 °C y 50 °C) presentaron, a 120 minutos, un rendimiento que no supera el 10%, aunque todas alcanzan un rendimiento final de 95% luego de 24 h.

Al aumentar la temperatura de trabajo se incrementa la conversión, como era esperado, indicando que la estructura de la matriz polimérica no fue afectada en forma importante en el rango de temperaturas estudiado, permitiendo que los reactivos accedan al interior de la misma y entren en contacto con la superficie del TPA retenido. Se puede suponer que los materiales basados en TPA soportado actúan según el modelo de catálisis superficial ya mencionado.

Se presenta el análisis de los datos obtenidos aplicando el modelo de Arrhenius el cual da la dependencia de la constante de velocidad de la reacción  $k$  con la temperatura  $T$  (en escala absoluta) según la expresión [39]:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

donde  $A$  se denomina factor de frecuencia y  $E_a$  es la energía de activación en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

El procedimiento utilizado para estimar parámetros cinéticos a partir de información experimental de reacción, corresponde a métodos de regresión y ajuste de datos.

Tomando los valores de  $k$  a diferentes temperaturas (55, 60 y 70 °C) se empleó la ecuación de Arrhenius, y la regresión efectuada permitió estimar una energía aparente para la reacción de 7,56 kcal/mol. Este valor se encuentra en sintonía con el tipo de reacción llevada a cabo [39].

En la Figura 4.37. se muestra la regresión obtenida para la reacción.

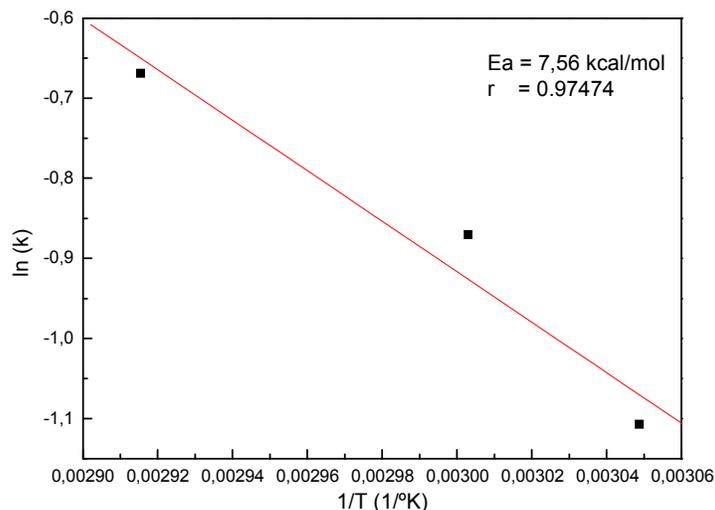


Figura 4.37. Regresión para el modelo de Arrhenius de la esterificación catalizada por la muestra P20W40.

#### 4.2.2. Síntesis de *p*-metoxiacetofenona

También se ensayó el comportamiento catalítico de todos los materiales basados en TPA soportado en las matrices poliméricas, en la reacción de acilación sobre el anillo aromático del anisol, empleando anhídrido acético (AA) como agente acilante, en condiciones libre de solvente.

La Figura 4.38. muestra la conversión porcentual en función del tiempo en la acilación de anisol a 120 °C catalizada por los distintos materiales preparados soportando TPA en las matrices poliméricas obtenidas usando PVA y P4, P20 o P60, empleando una relación molar anisol/AA/catalizador de 6/3/0,01.

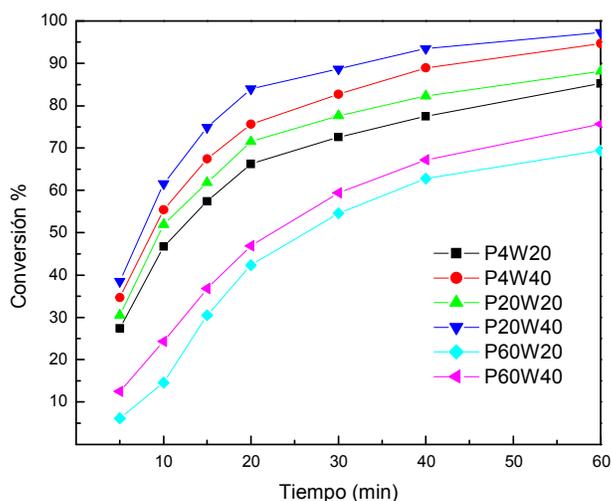


Figura 4.38. Conversión porcentual en función del tiempo en la acilación de anisol catalizada por TPA soportado en diferentes matrices poliméricas.

Empleando todos los materiales obtenidos con diferentes PEG, se observó un aumento de la conversión en función de la concentración de material activo (TPA), para cada PEG ensayado como copolímero.

Por otro lado, el catalizador que mostró mejor desempeño para la obtención de *p*-metoxiacetofenona (*p*-MOAP) es el P20W40. En la Tabla 4.7. se muestran los valores de conversión a 60 min de reacción en la acilación llevada a cabo a 120 °C.

Los materiales obtenidos con P60 mostraron un menor desempeño en comparación con las muestras obtenidas con los otros PEG.

Tabla 4.7. Actividad catalítica para la reacción de acilación de anisol catalizada por TPA soportado en las distintas matrices poliméricas.

Muestra	<i>p</i> -MOAP (mmol)	AA (mmol)	Conversión (%)
P4W20	2,55	0,44	85,2
P4W40	2,84	0,15	94,7
P20W20	2,64	0,35	88,1
P20W40	2,91	0,08	97,3
P60W20	2,08	0,91	69,4
P60W40	2,26	0,73	75,6

En la Tabla 4.8. Se muestra, para los catalizadores preparados, el rendimiento alcanzado de producción de los isómeros *para* y *orto* metoxiacetofenona (*p*-MOAP y *o*-MOAP).

Tabla 4.8. Conversión a *p*-MOAP y *o*-MOAP obtenida con los catalizadores sintetizados.

Catalizador	<i>p</i> -MOAP (%)	<i>o</i> -MOAP (%)
P4W20	85,2	<0,5
P4W40	94,7	<0,5
P20W20	88,1	<0,5
P20W40	97,3	<0,5
P60W20	69,4	<0,5
P60W40	75,6	<0,5

Se puede observar que la reacción operó en forma altamente eficiente, ya que el rendimiento al isómero con conformación orto es casi despreciable.

## Referencias

- [1] W. Xu, C. Liu, X. Xue, Y. Su, Y. Lv, W. Xing, T. Lu, *Solid State Ionics* 171 (2004) 121-127.
- [2] S. Nettesheim, D. Zeisel, M. Handschuh, R. Zenobi, *Langmuir* 14 (1998) 3101-3106.
- [3] A. Aabloo, J. Thomas, *Comp. Theoret. Polymer Sci.* 7 (1997) 47-51.
- [4] G. Sun, X.Z. Zhang, C.C. Chu, *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine* 19 (2008) 2865-2872.
- [5] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov, I. Holclajtner-Antunovic, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 465-470.
- [6] P.I. Villabrille, Tesis Doctoral, 2006, UNLP, La Plata, Argentina.
- [7] I. Inamura, *Polymer J.* 18 (1986) 269-272.
- [8] I. Inamura, *Polymer J.* 16 (1984) 657-660.
- [9] U. Prüsse, B. Fox, M. Kirchhoff, F. Bruske, J. Breford, K.D. Vorlop, *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 29-33.
- [10] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125-139.
- [11] H. Viturro, R.D. Bonetto, L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, M. Sánchez, A.G. Alvarez, *X-Ray Spectrom.* 24 (1995) 3-8.
- [12] T. Mihara, N. Koide, *Molec. Crystals Liquid Crystals* 367 (2001) 605-614.
- [13] Z.V. Feng, X. Li, A.A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9415-9423.
- [14] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207-216.
- [15] S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C.H.F. Peden, *Catal. Today*, 55 (2000) 117-124.
- [16] R. Massart, R. Contant, J. Fruchart, J. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2916-2921.
- [17] T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Heidelberg, p. 58 (1983).
- [18] R. Contant, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 568-573.
- [19] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 403-411.

- [20] K.J. Voorhees, S.F. Baugh, D.N. Stevenson, *Termochim. Acta* 274 (1996) 187-207.
- [21] C. Shao, H.Y. Kim, J.G. Ding, D.R. Lee, S. Park, *Mater. Letters* 57 (2003) 1579-1584.
- [22] A. Micek-Ilnicka, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 308 (2009) 1-14.
- [23] V. Sasca, M. Stănescu, A. Popa, *J. Thermal Anal. Calorimetry* 56 (1999) 569-578.
- [24] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.* 119 (1989) 400-414.
- [25] K. Nomiya, Y. Sugie, K. Amimoto, M. Miwa, *Polyhedron* 6 (1987) 519-524.
- [26] J. Niu, K. Wang, H. Chen, J. Zhao, P. Ma, J. Wang, M. Li, Y. Bai, D. Dang, *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 4362-4372.
- [27] P. Mothé-Esteves, M.M. Pereira, J. Arichi, B. Louis, *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 371-378.
- [28] R. Paiva Floro Bonfim, L.C. de Moura, H. Pizzala, S. Caldarelli, S. Paul, J.G. Eon, O. Mentré, M. Capron, L. Delevoye, E. Payen, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7371-7377.
- [29] W.W.M. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience Publishers/John Wiley (1966).
- [30] G. Pecchi, Tesis, Universidad de Concepción, Chile, 1980.
- [31] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- [32] A. Ghanbari-Siahkali, A. Philippou, J. Dwyer, M.W. Anderson, *Appl. Catal. A: Gen.* 192 (2000) 57-69.
- [33] A. Thomas, C. Dablemont, J.M. Basset, F. Lefebvre, *C. R. Chimie* 8 (2005) 1969-1974.
- [34] S. Uchida, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8108-8115.
- [35] S. Ganapathy, M. Fournier, J. F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton, J.P. Amoureux, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7821-7828.
- [36] N. Essayem, Y.Y. Tong, H. Jobic, J.C. Vedrine, *Appl. Catal. A: Gen.* 194-195 (2000) 109-122.
- [37] Z. Zeng, L. Cui, W. Xue, J. Chen, Y. Che, "Chemical Kinetics", V. Patel (Ed.) Intech, Croatia-China, p. 255 (2012).

- [38] K.V. Thiruvengadaravi, J. Nandagopal, P. Baskaralingam, V. Sathya Selva Bala, P. Vijayalakshmi, S. Dinesh Kirupha, S. Sivanesan, *Energy Sources A* 34 (2012) 2234-2241.
- [39] A.O. Londono, F.L. Lenis, L.A.B. Mendivelso, G.R. Niño, L.M.C. Suárez, *Ing. Investig.* 26 (2006) 28-36.

# CAPÍTULO 5

Sistema Sílice Mesoporosa – TPA

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras

### 5.1.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Se registraron los espectros FT-IR de las sílices sintetizadas empleando tres PEG con distinto peso molecular como agentes formadores de poros y de las muestras obtenidas al incorporar TPA a las mismas.

En la Figura 5.1. Se presentan los espectros de las sílices obtenidas con P20 sin adición de TPA, en los dos niveles de concentración de PEG estudiados, tratadas térmicamente para la eliminación del PEG, junto con los diagramas correspondientes al TPA y la muestra 8W, preparada con la máxima concentración de TPA y formador de poros P20.

Los espectros de las sílices presentan una banda ancha con máximo a  $1096\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al estiramiento de los enlaces Si-O-Si, otra banda a  $956\text{ cm}^{-1}$ , característica de la flexión de enlaces tipo Si-OH y otra alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$ , asignada al estiramiento simétrico del átomo de O a lo largo de la línea que bisecta al eje formado por los dos átomos de Si [1].

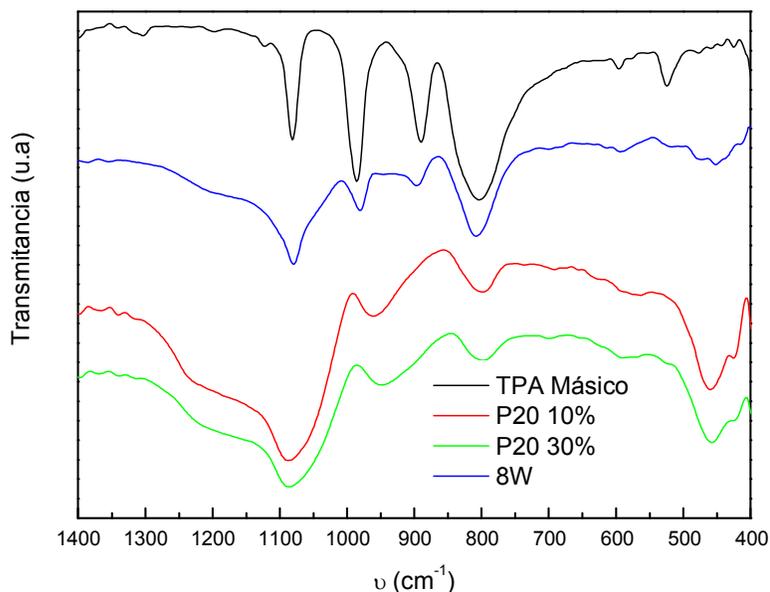


Figura 5.1. Espectros FT-IR de las sílices preparadas con PEG 2000 como agente formador de poros (muestras P20 10% y P20 30%), de la muestra obtenida con adición de 30% de P20 y 30% de TPA (8W) y TPA másico.

El espectro del TPA másico presenta las bandas características que ya han sido descritas anteriormente en el Capítulo 4, ítem 4.1.3. [2-4].

Para la muestra 8W, las bandas correspondientes a TPA con máximos a 982 y 888  $\text{cm}^{-1}$  se visualizan sin solapamiento, mientras que las bandas a 1080 y 793  $\text{cm}^{-1}$ , se observan distintivamente, pese a que están solapadas con bandas de la sílice.

Los espectros de todas las muestras que contienen el heteropoliácido exhiben también las bandas características del TPA másico, superpuestas a las bandas del soporte.

A continuación, en las Figuras 5.2., 5.3. y 5.4. Se presentan los espectros correspondientes a las muestras de TPA en las sílices obtenidas usando P4, P20 y P60 como formador de poros, respectivamente. Se indica en la Tabla 5.1. la composición de las diferentes muestras y la nomenclatura empleada.

Tabla 5.1. Nomenclatura de las muestras de TPA en las sílices sintetizadas.

Muestra	Composición	Muestra	Composición
1W	P4 10%, TPA 10%	7W	P20 30%, TPA 10%
2W	P4 10%, TPA 30%	8W	P20 30%, TPA 30%
3W	P4 30%, TPA 10%	9W	P60 10%, TPA 10%
4W	P4 30%, TPA 30%	10W	P60 10%, TPA 30%
5W	P20 10%, TPA 10%	11W	P60 30%, TPA 10%
6W	P20 10%, TPA 30%	12W	P60 30%, TPA 30%

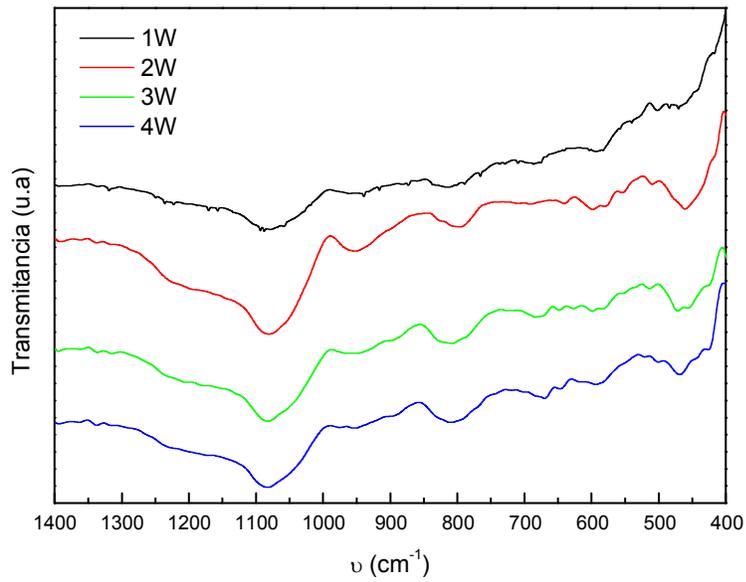


Figura 5.2. Espectros de FT-IR de las muestras de TPA en las sílices obtenidas usando P4 como formador de poros.

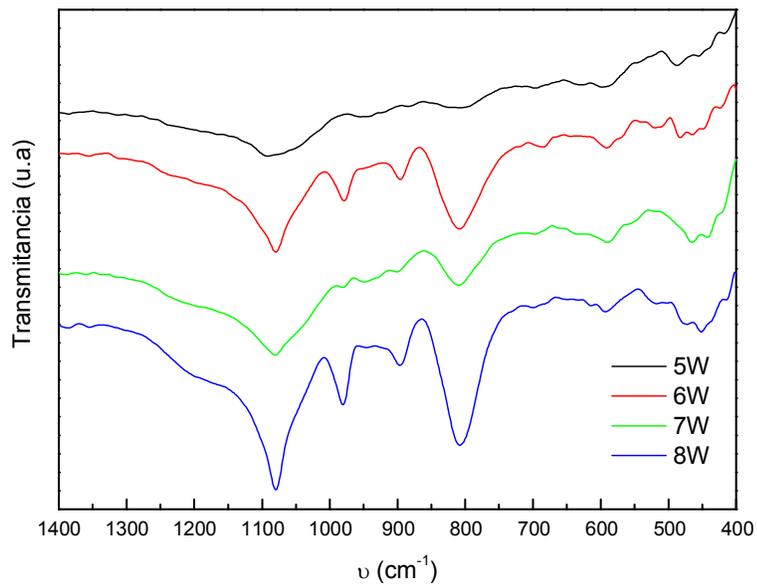


Figura 5.3. Espectros de FT-IR de las muestras de TPA en las sílices obtenidas empleando P20 como formador de poros.

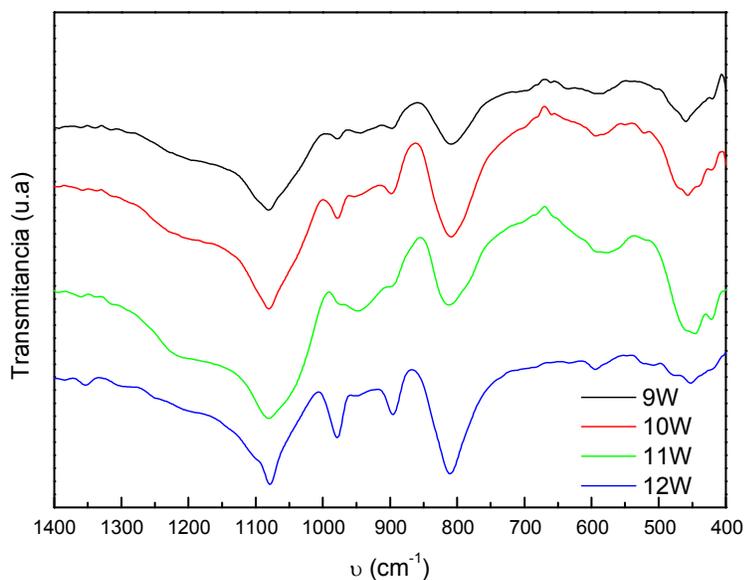
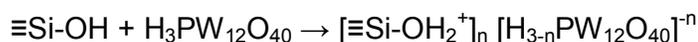


Figura 5.4. Espectros de FT-IR de las muestras de TPA en las sílices obtenidas usando P60 como formador de poros.

Los grupos Si-OH presentes en la sílice pueden protonarse ante la presencia de un ácido fuerte como el TPA, siendo posible la existencia de interacción electrostática entre dichos grupos protonados y los aniones  $[H_{3-x}PW_{12}O_{40}]^{x-}$  (con  $1 < x \leq 3$ ), de acuerdo con:



La existencia de interacciones entre la sílice y el TPA no afectan la estructura primaria Keggin del compuesto, manteniéndose la misma intacta durante la preparación. Se obtuvo evidencia experimental adicional por comparación con el espectro de la fase lacunar  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ , obtenida a partir de TPA por pérdida de uno de los octaedros de la estructura Keggin original, cuyas bandas características ubicadas a 1100, 1046, 958, 904, 812 y 742  $cm^{-1}$ , no se observan en las muestras estudiadas.

De modo que los espectros FT-IR de los materiales obtenidos evidenciaron que la estructura primaria Keggin del TPA se encuentra mayoritariamente conservada al adicionar el heteropoliácido a las diferentes sílices sintetizadas.

### 5.1.2. Propiedades texturales

Mediante análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se estimaron los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poros ( $V_p$ ) y tamaño medio de poros (TMP) de todas las muestras TPA-sílice obtenidas con dos diferentes concentraciones de TPA, y la adición de PEG de tres diferentes pesos moleculares como agente formador de poros al preparar la sílice por la técnica sol-gel (Tabla 5.2.).

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los sólidos conteniendo TPA en sílice.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	TMP (Å)
Sílice Base	390	0,18	18,5
1W (P4 10%, TPA 10%)	447	0,22	25,7
2W (P4 10%, TPA 30%)	314	0,17	28,0
3W (P4 30%, TPA 10%)	524	0,29	27,3
4W (P4 30%, TPA 30%)	411	0,20	30,0
5W (P20 10%, TPA 10%)	489	0,28	35,5
6W (P20 10%, TPA 30%)	426	0,23	38,9
7W (P20 30%, TPA 10%)	562	0,30	36,2
8W (P20 30%, TPA 30%)	479	0,29	40,1
9W (P60 10%, TPA 10%)	423	0,42	48,8
10W (P60 10%, TPA 30%)	289	0,40	52,3
11W (P60 30%, TPA 10%)	472	0,48	49,0
12W (P60 30%, TPA 30%)	402	0,52	53,5

Se determinó que  $S_{BET}$  crece al aumentar la concentración de formador de poros utilizada desde 10 a 30 % de PEG (Figura 5.5.). Por otra parte, para cada uno de los valores de concentración de formador de poros ensayados, la superficie específica decrece al aumentar el contenido de TPA (por ejemplo, 1W  $S_{BET} > 2W S_{BET}$ ) y el tamaño de poros se incrementa ligeramente. La disminución de  $S_{BET}$  cuando el contenido de TPA aumenta se atribuye al menor grado de

entrecruzamiento resultante durante la síntesis via sol-gel, tal como ha sido reportado en la literatura cuando se incrementa la cantidad de ácido empleado como catalizador durante la síntesis [5,6].

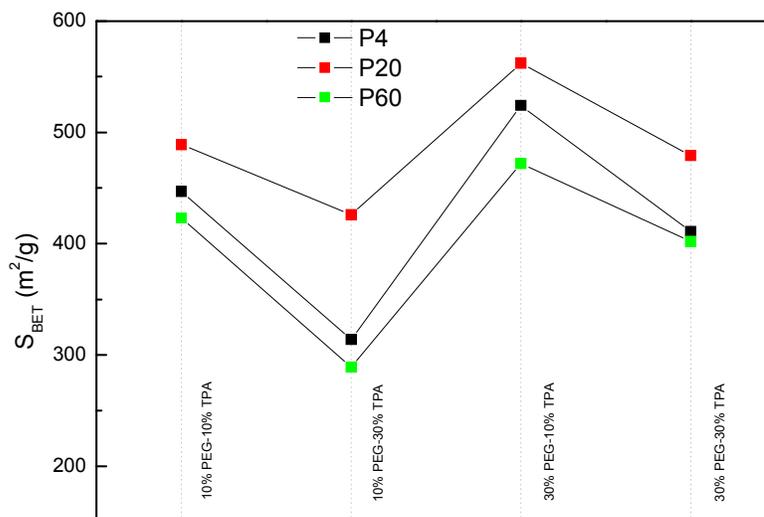


Figura 5.5. Superficie específica para las muestras obtenidas empleando PEG de diferente peso molecular en función del contenido de PEG y TPA.

Se observa que el cambio en el tamaño de la molécula molde influye sobre las propiedades texturales de los materiales obtenidos. Esta influencia es más notoria cuando se comparan los materiales obtenidos empleando P4 y P20 con aquellos sintetizados utilizando P60.

Los materiales obtenidos empleando P20 presentan valores de superficie específica superiores a los obtenidos con P4 para ambos niveles de concentración del formador de poro ensayado (por ejemplo  $5W S_{BET} > 1W S_{BET}$ ). El tamaño promedio de poros es también ligeramente superior cuando se emplea P20.

Adicionalmente, tal como se puso de manifiesto para las muestras obtenidas empleando P4, la superficie específica disminuye al incrementarse el contenido de TPA (por ejemplo,  $5W S_{BET} > 6W S_{BET}$ ).

Un comportamiento diferente es el mostrado por las muestras preparadas utilizando P60. Los valores de  $S_{BET}$  crecen al incrementarse el contenido de P60

empleado en la síntesis (por ejemplo,  $11W S_{BET} > 9W S_{BET}$ ) y decrecen al aumentar el contenido de TPA (por ejemplo,  $9W S_{BET} > 10W S_{BET}$ ). Sin embargo, los valores de  $S_{BET}$  son siempre los más bajos al compararse materiales con igual contenido de TPA y PEG independientemente del valor de este último (por ejemplo,  $5W S_{BET} > 1W S_{BET} > 9W S_{BET}$ ). Por otra parte, el conjunto de muestras obtenidas empleando P60, son las que presentan los mayores valores promedio de tamaño de poros.

Los cambios observados en las propiedades de los materiales generados se deban, probablemente, a la diferencia de tamaño de las micelas formadas a partir de los distintos formadores de poros ensayados y a la formación de regiones retiformes por interacción entre silanoles y grupos  $(-CH_2CH_2O-)$  del PEG [7].

El tamaño de poros obtenido para cada material se puede explicar teniendo en cuenta que los formadores de poros utilizados, los cuales son no iónicos, presentan un comportamiento que está determinado por interacciones del tipo puente de hidrógeno entre grupos OH y por fuerzas intermoleculares de Van der Waals, correspondiendo estas últimas a interacciones de carácter hidrofóbico entre las cadenas.

Esto lleva a que el tamaño de las estructuras conformadas por P20 sea de tamaño superior a las obtenidas con P4, dando lugar a un incremento del tamaño promedio de poros, tal como puede verse en la Figura 5.6.

Al aumentar la concentración de PEG aumenta el número de micelas, siendo mayor la cantidad de TPA que interacciona con las mismas, no observándose un aumento notorio en el tamaño de poros final del material al variar las condiciones tanto de concentración de PEG como de TPA.

Para el P60 la situación es diferente. Se propone que las cadenas de PEG en el sol forman una estructura retiforme, donde se hallan diseminados los poros.

Los grupos silanoles interaccionan con la gran cantidad de grupos  $(-CH_2CH_2O-)$  disponibles del PEG y ocurre una policondensación para dar el esqueleto de sílice con morfología tipo red reticular. La adición de TPA aceleraría este proceso. Respecto al volumen de poros, éste aumenta ligeramente con el aumento de la longitud de la cadena al pasar del P4 al P20, siendo el aumento más notable

cuando se utiliza P60, lo cual se atribuye a la estructura retiforme del mismo. El volumen de poros de los materiales es poco afectado tanto por el contenido de PEG como por la concentración de TPA.

En la Figura 5.6. Se presentan los valores de TMP en función del contenido de PEG y TPA para los diferentes pesos moleculares de formador de poros empleado en la preparación de los sólidos.

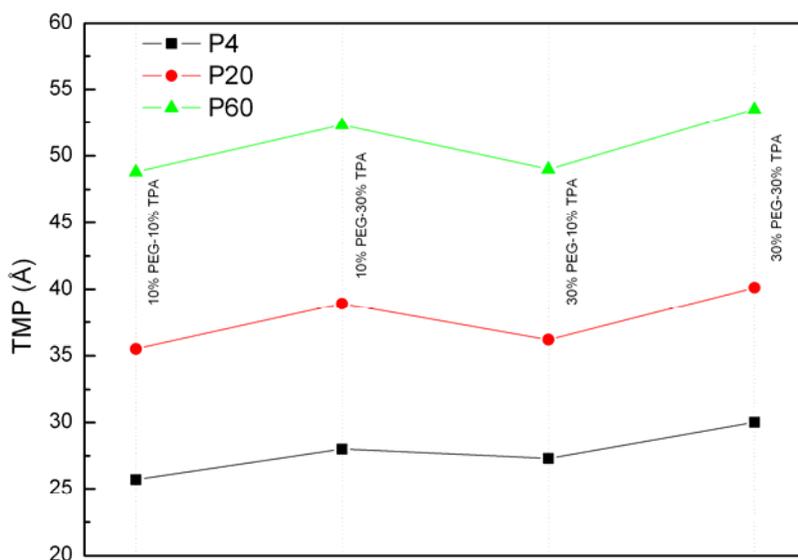


Figura 5.6. Tamaño medio de poros para las muestras obtenidas empleando PEG de diferente peso molecular en función del contenido de PEG y TPA.

### 5.1.3. Difracción de rayos X

En todos los diagramas de difracción de materiales obtenidos se observa la existencia de una banda ancha que se extiende entre  $15^\circ$  y  $35^\circ$  de  $2\theta$ , indicativa de materiales con estructura amorfa. En la Figura 5.7. se muestra el diagrama de XRD correspondiente a la sílice base, obtenida por el método sol-gel sin adición de formador de poros, donde se observa el carácter amorfo de la misma.

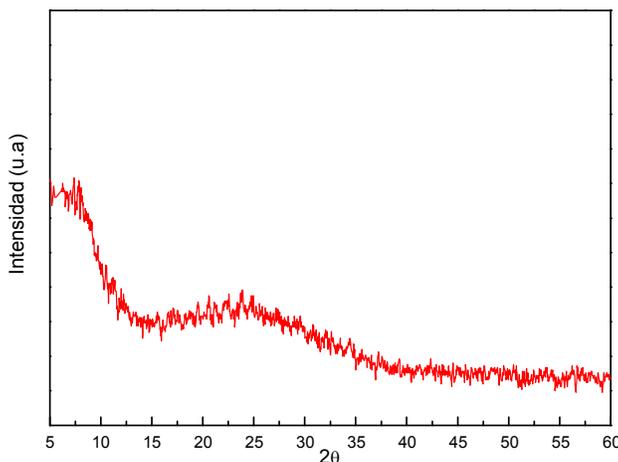


Figura 5.7. Diagrama de XRD de la matriz de sílice obtenida sin el agregado de formador de poros.

El diagrama de difracción de rayos X para el TPA másico secado a  $70^\circ\text{C}$ , que ya fue mostrado en el capítulo 4, ítem 4.1.1., presenta un conjunto de picos angostos, siendo éste el patrón característico de su estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Los picos de mayor intensidad se encuentran ubicados a  $11^\circ$ ,  $26^\circ$  y  $34^\circ$  de  $2\theta$ .

Por otra parte, los PEG sólidos (P20 y P60) presentan dos picos principales ubicados a  $19,3^\circ$  y  $23,4^\circ$  de  $2\theta$ , los cuales no se observan en los materiales obtenidos. A partir de este resultado y de los espectros de FT-IR se puede concluir que el formador de poros ha sido eliminado de la matriz mediante los lavados efectuados.

En las Figuras 5.8., 5.9. y 5.10. se presentan los diagramas de XRD para todos los materiales obtenidos usando P4, P20 y P60 como formador de poros,

respectivamente, con diferentes cantidades adicionadas de PEG y concentraciones finales de 10 y 30% de TPA.

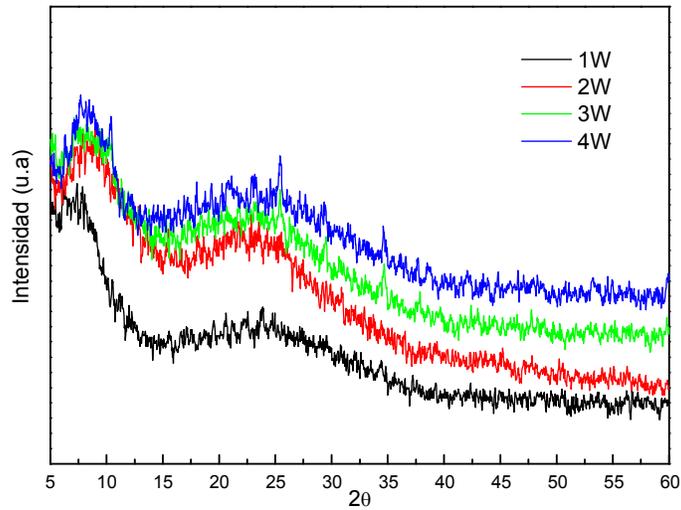


Figura 5.8. Diagrama de XRD de las sílices generadas adicionando diferentes cantidades de P4, conteniendo 10% y 30% de TPA.

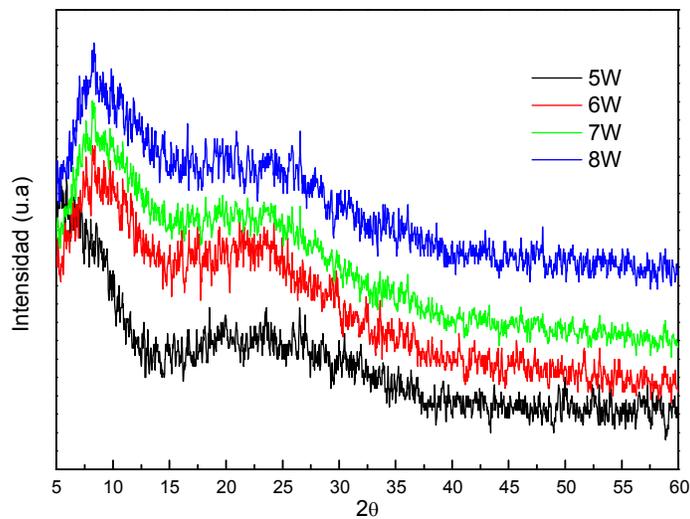


Figura 5.9. Diagrama de XRD de las sílices generadas adicionando diferentes cantidades de P20, conteniendo 10% y 30% de TPA.

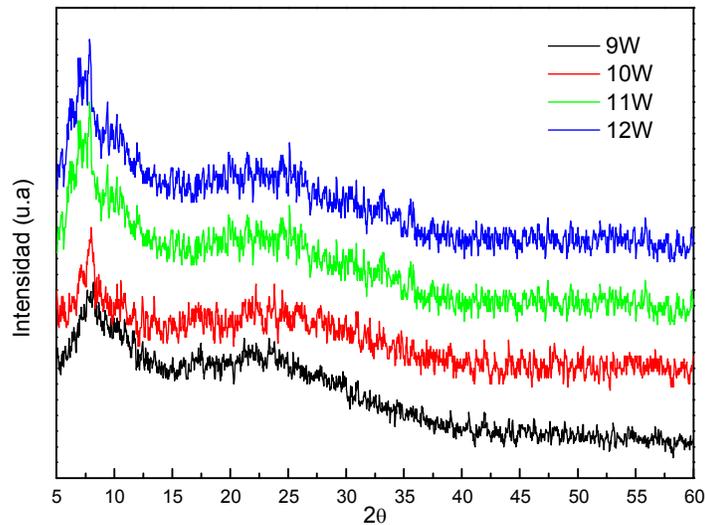


Figura 5.10. Diagrama de XRD de las sílices generadas adicionando diferentes cantidades de P60, conteniendo 10% y 30% de TPA.

Los diagramas de DRX de los materiales conteniendo TPA presentan características similares a los de la sílice base. Se puede proponer que la pérdida del carácter cristalino del TPA al ser incorporado en la matriz sílicea es debido a una buena dispersión del mismo o a la presencia de cristalitas de tamaño tan pequeño que no son detectables por XRD.

#### 5.1.4. Titulación potenciométrica

Para la estimación de las propiedades ácidas que presentan los materiales obtenidos mediante la incorporación de TPA en las diferentes sílices obtenidas, se utilizó la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina.

Las curvas de titulación potenciométrica para el TPA másico, la sílice sintetizada empleando un formador de poros (P20) y la sílice base preparada por el método de sol-gel sin el agregado de formador de poros ni de TPA se presentan en la Figura 5.11. Las curvas correspondientes a las muestras obtenidas por incorporación de TPA y los PEG de diferente peso molecular se presentan en las Figuras 5.12., 5.13. y 5.14.

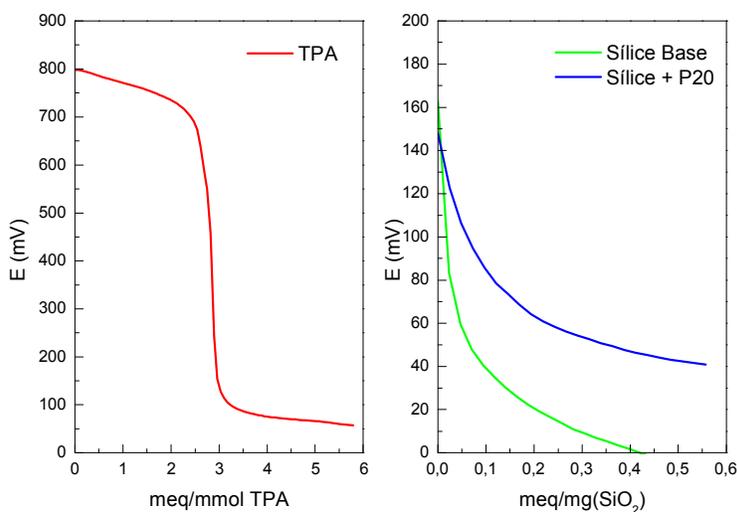
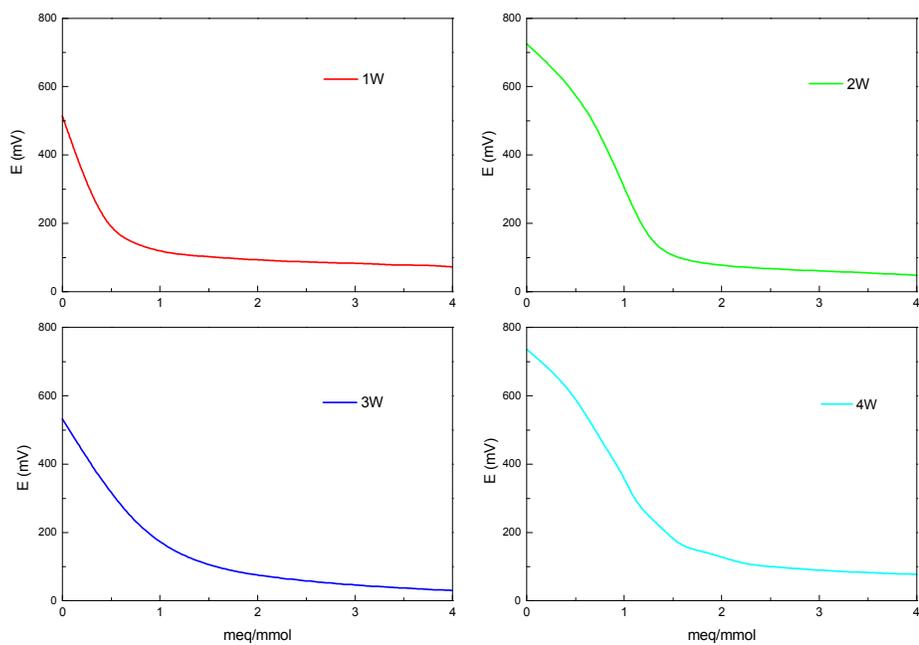


Figura 5.11. Curvas obtenidas por titulación potenciométrica del TPA másico, la sílice base sin agregado de formador de poros y la sílice obtenida adicionando P20.



5.12. Curvas obtenidas por titulación de los materiales 1W, 2W, 3W y 4W, obtenidos empleando P4 como agente formador de poros.

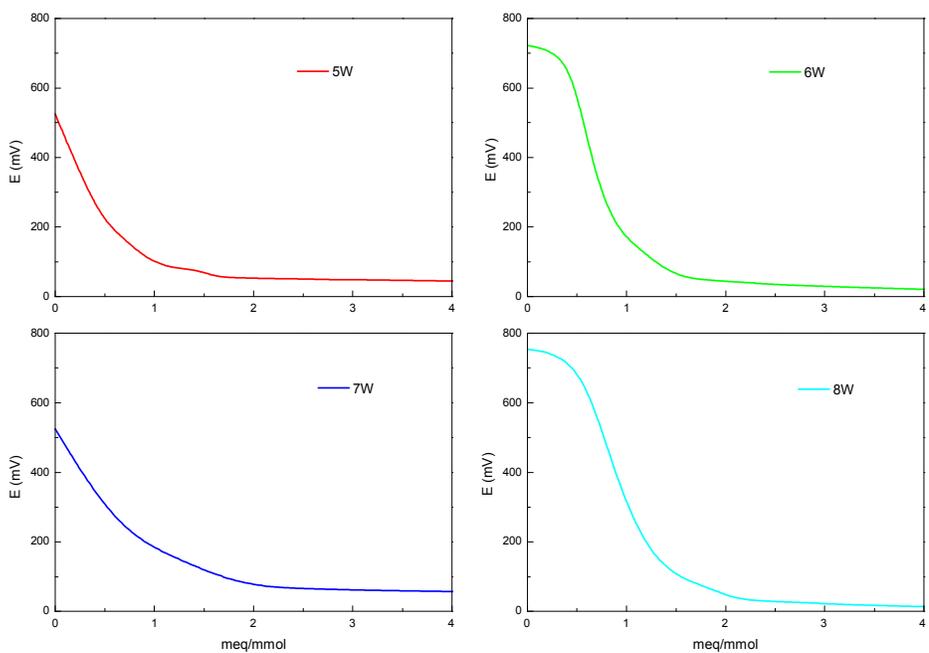


Figura 5.13. Curvas obtenidas por titulación de los materiales 5W, 6W, 7W y 8W, obtenidos usando P20 como agente formador de poros.

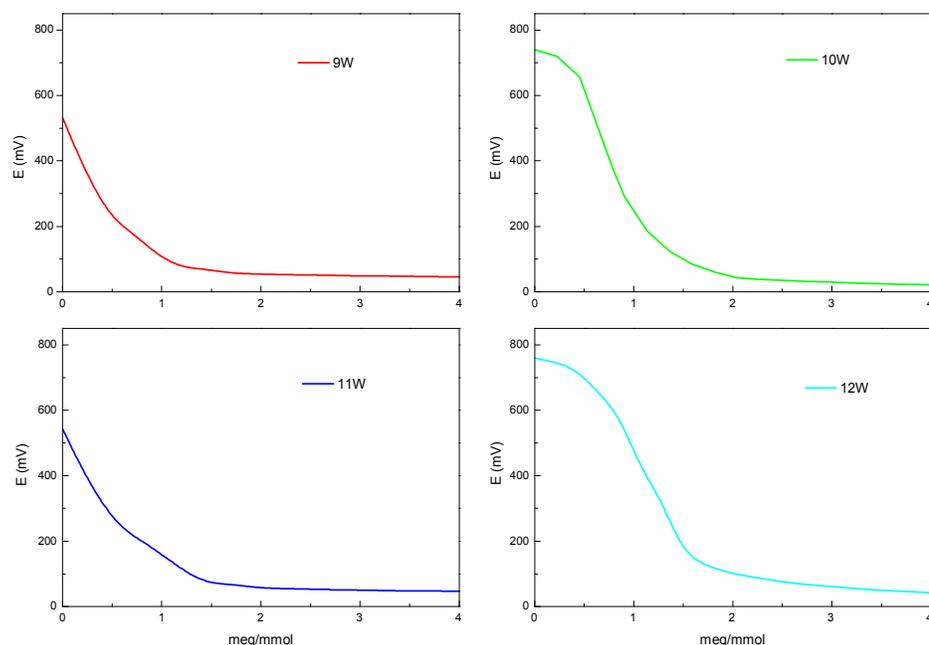


Figura 5.14. Curvas obtenidas por titulación de los materiales 9W, 10W, 11W y 12W, obtenidos utilizando P60 como agente formador de poros.

Como ya se mencionó previamente, el valor de los meq de base/g sólido para el cual se alcanza un plateau es indicativo del número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado. Por su parte, la fuerza de los sitios ácidos se puede estimar considerando el potencial inicial de electrodo y la escala de valores ya presentada en el Capítulo 4, ítem 4.1.6.

En la Tabla 5.3. se presentan los potenciales de equilibrio iniciales para los materiales estudiados.

Tabla 5.3. Potenciales de equilibrio iniciales para los diferentes materiales.

Muestra	Ev	Muestra	Ev	Muestra	Ev	Muestra	Ev
	(mV)		(mV)		(mV)		(mV)
<b>1W</b>	514	<b>5W</b>	525	<b>9W</b>	531	<b>TPA</b>	798
<b>2W</b>	725	<b>6W</b>	722	<b>10W</b>	740	<b>SiO<sub>2</sub>P4</b>	139
<b>3W</b>	532	<b>7W</b>	538	<b>11W</b>	542	<b>SiO<sub>2</sub>P20</b>	162
<b>4W</b>	736	<b>8W</b>	753	<b>12W</b>	759	<b>SiO<sub>2</sub>P60</b>	148

Los valores de  $E_v$  obtenidos muestran que los materiales sintetizados presentan sitios ácidos muy fuertes [8,9]. La fuerza ácida de los sitios presentes en la sílice sin TPA es prácticamente independiente del tipo de PEG y de la concentración del mismo utilizado en la síntesis. La incorporación de TPA a la sílice permite incrementar notoriamente la fuerza ácida del material resultante.

Si se agrupan los catalizadores por iguales niveles de concentración de formador de poros, se observa que los materiales conteniendo 30 % de TPA presentan valores de  $E_v$  notoriamente superiores a los que contienen 10 % de TPA. Estos valores son similares a los reportados para el TPA másico, lo cual se puede atribuir a la presencia de un mayor número de  $H^+$  asociados al anión Keggin en la forma  $[H_{3-x}PW_{12}O_{40}]^{x-}$  (con  $1 < x \leq 3$ ). En el caso de los materiales conteniendo 10 % de TPA la mayoría de los  $H^+$  se encontrarían interaccionando con los átomos de oxígeno de los grupos Si-OH o Si-O-Si.

El número de sitios ácidos, estimado mediante la titulación potenciométrica, de las muestras con 30 % concentración de TPA es claramente mayor al de las de menor contenido. Para ambas familias de materiales, la de 10 y 30 % de TPA, el número de sitios se incrementa levemente al incrementarse el contenido de PEG cualquiera sea su peso molecular promedio.

### 5.1.5. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$

En la Figura 5.15. se presentan los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR de las muestras obtenidas utilizando P4 como formador de poros. Los espectros mostraron en todos los casos una única línea de resonancia a un valor de corrimiento químico ( $\delta$ ) centrada en -15,0 ppm, la que puede ser asignada a la presencia del anión  $[\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{x-}$  (con  $1 < x \leq 3$ ) [10-11]. La presencia de una señal única permite inferir que la estructura del compuesto Keggin se mantiene sin descomposición dentro de la red de sílice, independientemente de la cantidad de TPA y de formador de poros utilizada. Adicionalmente, la intensidad de la señal aumenta al crecer el contenido de TPA en el sólido.

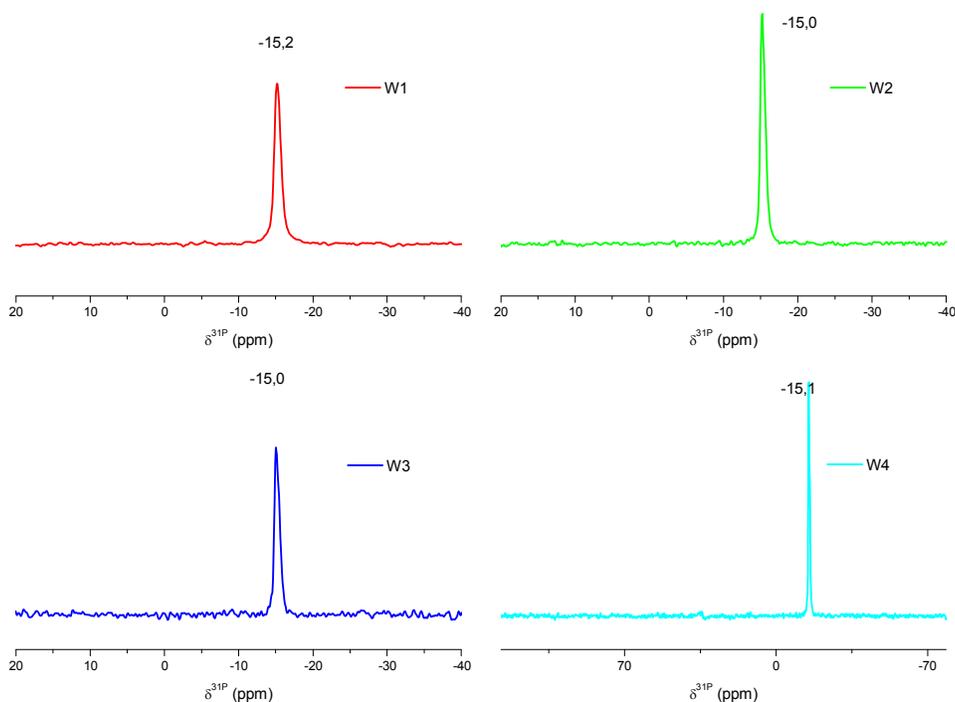


Figura 5.15. Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR de los materiales preparados utilizando P4 como formador de poros y concentración de TPA de 10 y 30%.

En la Figura 5.16. Se comparan los espectros de las muestras con mayor concentración de TPA en sílices obtenidas con el mayor contenido de agente formador de poros. Se observa que no existen diferencias notables entre ellos, de modo que el comportamiento es similar al antes mencionado.

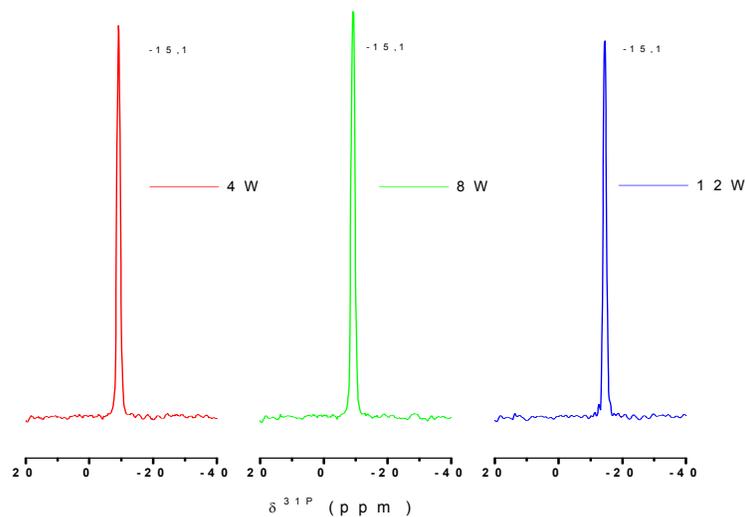


Figura 5.16. Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR de los materiales obtenidos utilizando 30% de P4, P20 y P60 como formador de poros y concentración 30% de TPA.

### 5.1.6 Análisis térmico

La estabilidad térmica de los materiales sintetizados con y sin el agregado de TPA se estudió por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

#### 5.1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 5.17. se muestran los diagramas correspondientes a las sílices obtenidas empleando 10% de formador de poros P4, P20 y P60 sin adición de TPA, y el correspondiente diagrama de TPA másico. Se observa que en los diagramas de las sílices, a temperaturas cercanas a 100 °C, aparece un pico endotérmico relacionado con el contenido de agua fisisorbida. Por su parte, el diagrama correspondiente al TPA muestra dos picos endotérmicos asociados a la eliminación de agua fisisorbida y la pérdida de agua de hidratación del hidrato  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  a 69 y 185 °C, respectivamente. El pico exotérmico con máximo en 595 °C es asignado a la descomposición de la estructura Keggin del heteropoliácido.

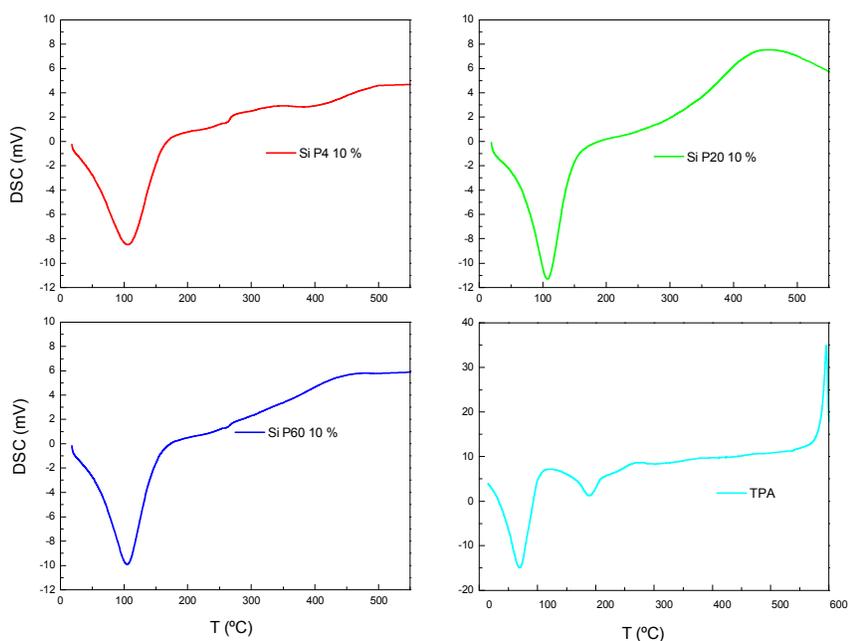


Figura 5.17. Diagramas de DSC de TPA y de las muestras de sílice obtenidas con P4, P20 y P60 como formador de poros, sin adición de TPA.

Los diagramas de DSC de las muestras preparadas utilizando P4 como formador de poros y TPA presentan el pico endotérmico a temperaturas cercanas a 100 °C, asociado a la eliminación de agua fisisorbida a la matriz de sílice, tal como se puede observar en la Figura 5.18.

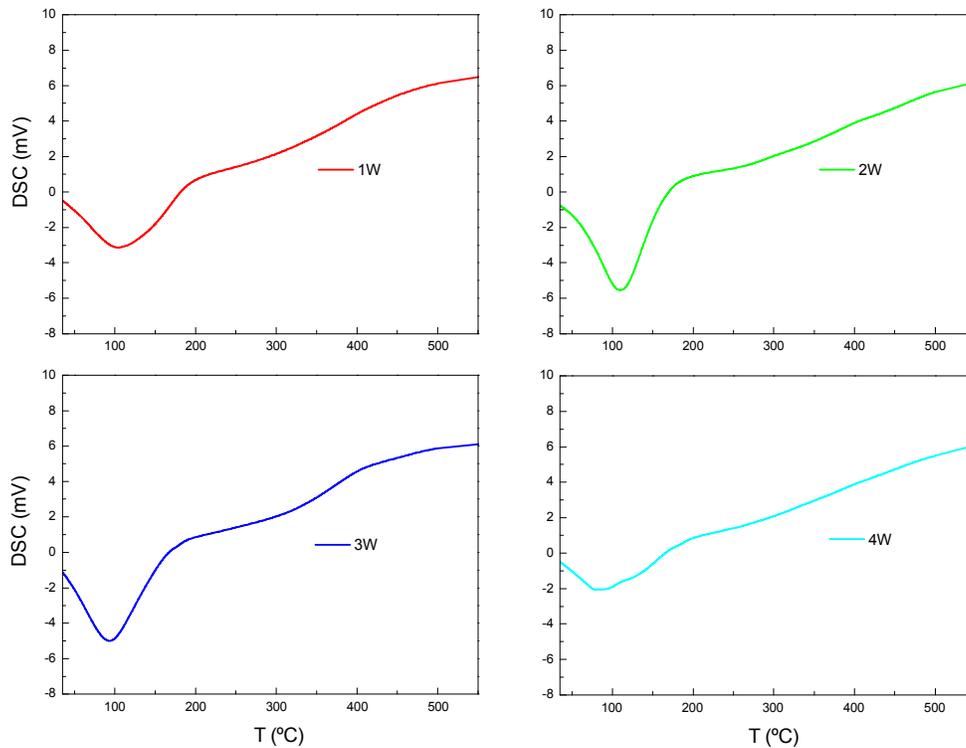


Figura 5.18. Diagramas de DSC de las muestras preparadas con P4 como formador de poros y concentración de TPA de 10 y 30%.

La ausencia del pico endotérmico asociado a la deshidratación de la fase  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  es debida a la buena dispersión del TPA, lo que imposibilitaría la formación del hidrato. En el rango de temperaturas ensayado, no se observa el pico exotérmico asignable a la descomposición de TPA, el cual puede haberse desplazado a mayores temperaturas debido a un incremento de su estabilidad térmica como resultado de la interacción con la sílice.

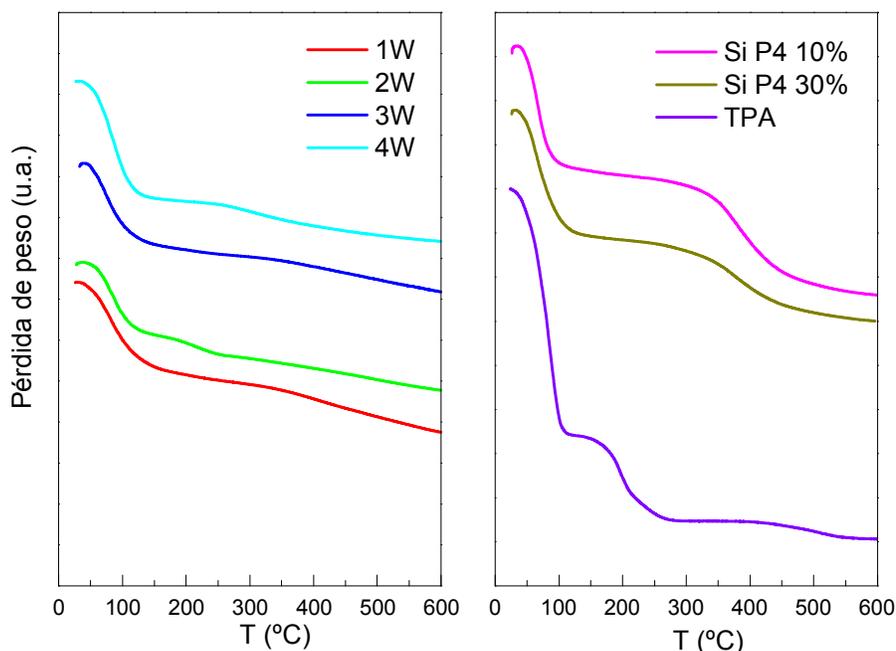
Las muestras obtenidas a partir del empleo de los dos restantes PEG como formadores de poros, conteniendo 10 y 30 % de TPA, presentaron diagramas de

DSC con las mismas características a las previamente mencionadas para aquellas muestras sintetizadas a partir de P4.

### 5.1.6.2. Análisis termogravimétrico

En la Figura 5.21. se comparan los diagramas obtenidos para todas las muestras preparadas empleando ambas concentraciones de P4 y TPA. Asimismo, se muestran los diagramas de las sílices sintetizadas empleando un contenido de 10 y 30% del formador de poros P4 y el correspondiente diagrama del TPA másico.

Figura 5.21. Diagramas de TGA de las muestras obtenidas utilizando P4 como



formador de poros, del TPA másico y las sílices preparadas con 10 y 30% de P4.

El análisis termogravimétrico de los materiales preparados demostró, en todos los casos, la existencia de un proceso con pérdida de masa asociado a la pérdida de agua fisisorbida, en el mismo rango de temperaturas que el observado por DSC, esto es en el orden de 100 °C.

A temperaturas más altas, del orden de 400 °C, el calentamiento induce una segunda pérdida de peso asociada a la liberación de moléculas de agua provenientes de la asociación de grupos hidroxilo superficiales y la formación de puentes xilosano (Si-O-Si).

Las pérdidas de peso encontradas para las sílices obtenidas empleando 10 y 30 % de P4 son similares.

El diagrama de TGA correspondiente al TPA másico muestra que la pérdida de peso se produce en tres etapas. La primera corresponde a eliminación de agua fisisorbida (aproximadamente 17 moléculas por unidad Keggin) y tiene lugar a temperaturas menores a 100 °C. La segunda, entre 100 y 250 °C, corresponde a la completa deshidratación de la fase  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ . La pérdida de peso que tiene lugar entre 400 y 500 °C es asignada a la eliminación de agua estructural (aproximadamente 1,5 moléculas por unidad Keggin), producto de pérdida de los  $3H^+$  del heteropoliácido. No obstante, esta pérdida no genera distorsiones importantes en la estructura tipo Keggin, cuya ruptura tiene lugar recién a 595 °C. El análisis de los materiales preparados usando P20 y P60 como agente formador de poros permitió observar que las mismas tienen un comportamiento similar al mostrado para las muestras obtenidas con P4.

Los análisis térmicos realizados indican que no existe degradación térmica del heteropolianión en el rango estudiado, el cual supera ampliamente la temperatura de reacción a la que se estudian los materiales para su caracterización catalítica.

### 5.1.7. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas por SEM permitieron apreciar que la sílice sintetizada con y sin el agregado del formador de poros (Figuras 5.21. y 5.22.) posee una estructura compacta. Dicha estructura no cambia apreciablemente al ir aumentando el peso molecular del PEG utilizado (Figura 5.23.). Este tipo de morfología es similar a la presentada por  $\text{TiO}_2$  obtenida por el método sol-gel, empleando similares condiciones de síntesis y P4 como formador de poros [12]. La misma es notoriamente diferente a los aglomerados de partículas esféricas de tamaño submicrométrico obtenidas tanto para sílice como para titania, sintetizadas ambas mediante el método de sol-gel a partir de los mismos precursores orgánicos (tetraisopropóxido de silicio y titanio, respectivamente) y urea como agente formador de poros [13,14].

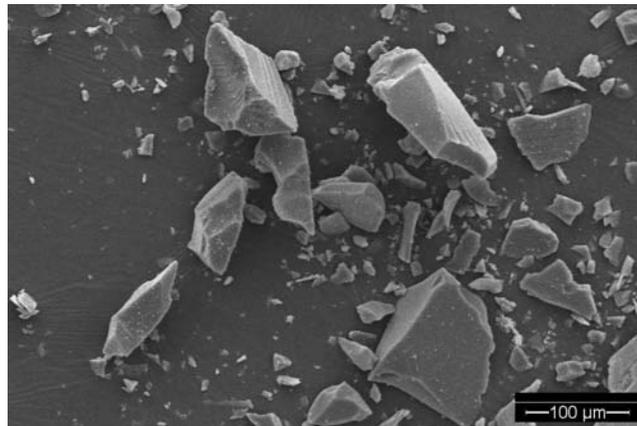


Figura 5.21. Microfotografía de sílice obtenida por método sol-gel sin formador de poros. 200X

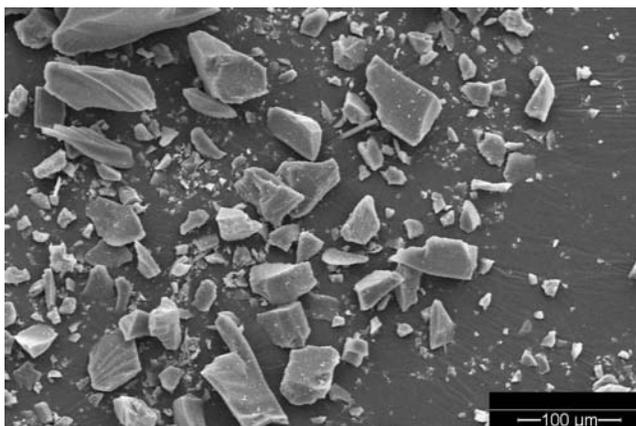


Figura 5.22. Microfotografía del material obtenido con 10% de P20 como formador de poros. 200X

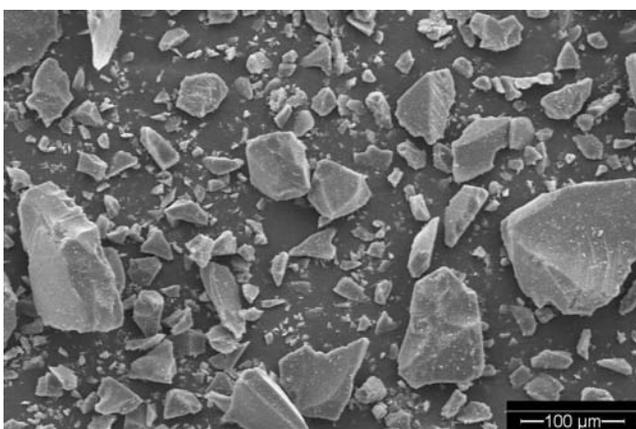


Figura 5.23. Microfotografía del material obtenido con 30% de P20 como formador de poros. 200X

En las Figuras 5.24. y 5.25. se muestran las micrografías SEM de los materiales 1W y 4W, respectivamente. Claramente puede verse que la morfología de estos materiales es similar a la de la sílice base, concluyéndose que ni la incorporación de TPA durante la síntesis ni el aumento de la concentración generan cambios apreciables en la misma.

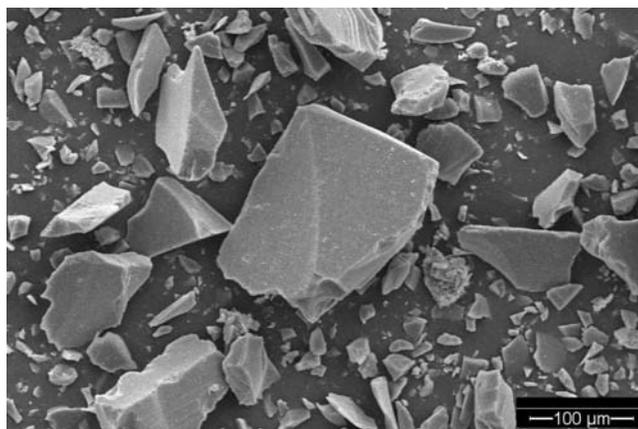


Figura 5.24. Microfotografía del material 1W. 200X

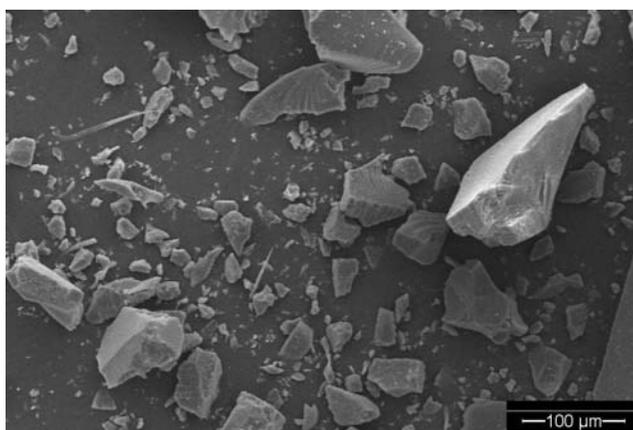


Figura 5.25. Microfotografía del material 4W. 200X

## 5.2. Evaluación catalítica

### 5.2.1. Síntesis de p-metoxiacetofenona

Se estudió el comportamiento catalítico de todos los materiales obtenidos en la reacción de acilación sobre el anillo aromático del anisol, en condiciones libre de solvente, utilizando una relación molar 12/3/0,03 de anisol/anhídrido acético/TPA, esto es 1% molar de material activo catalítico, respecto al reactivo en defecto.

Las Figuras 5.28., 5.29. y 5.30. muestran la conversión porcentual en función del tiempo empleando los distintos materiales preparados usando P4, P20 y P60 como agente formador de poros, respectivamente.

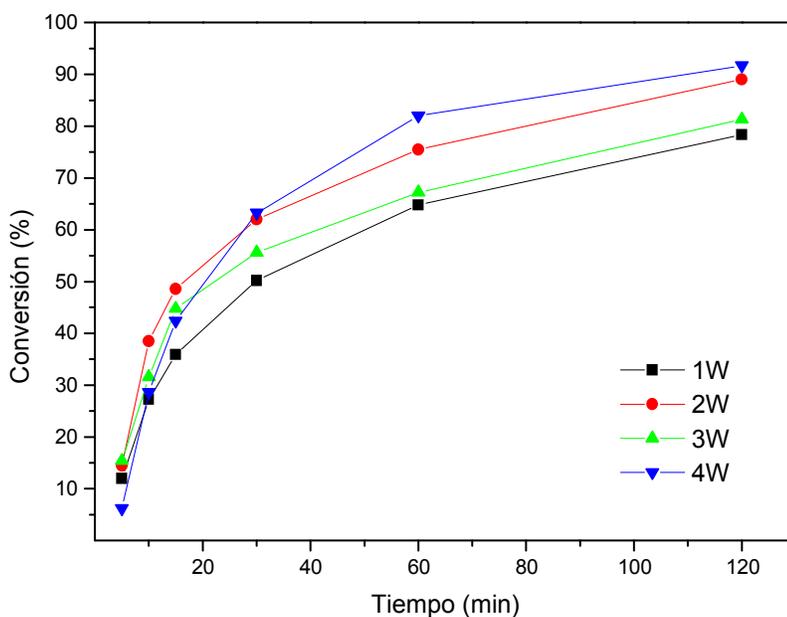


Figura 5.28. Conversión porcentual en función del tiempo empleando los materiales preparados usando P4 como agente formador de poros.

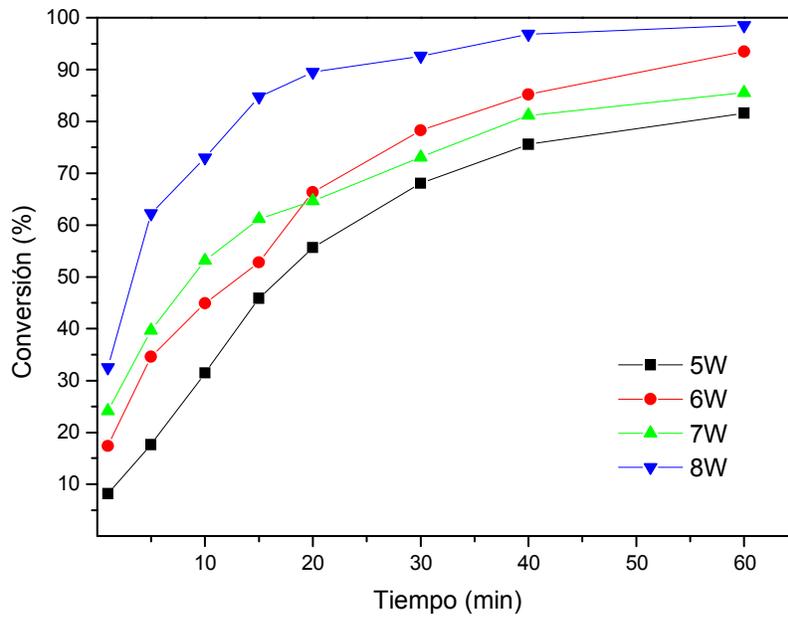


Figura 5.29. Conversión porcentual en función del tiempo empleando los materiales preparados usando P20 como agente formador de poros.

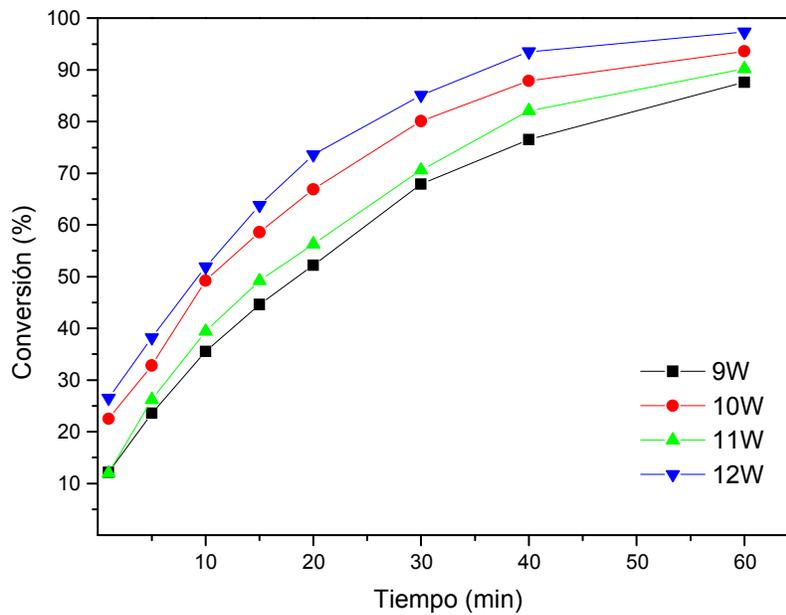


Figura 5.30. Conversión porcentual en función del tiempo empleando los materiales preparados usando P60 como agente formador de poros.

Se observa, para cada grupo de materiales obtenidos empleando un mismo PEG, un aumento de la conversión en función de dos variables, el aumento de la concentración de TPA y el aumento de la cantidad de formador de poros adicionado durante la preparación de los mismos.

El aumento del contenido de TPA en el catalizador es el que conduce a un incremento mayor de la conversión (por ejemplo, 2W 89% > 1W 68%), como consecuencia del aumento tanto del número de sitios ácidos como de la fuerza de los mismos.

El incremento de la conversión que tiene lugar al incrementarse el contenido de PEG es menor (por ejemplo, 4W 92% > 2W 89%) y se atribuye al incremento del tamaño de poros, lo que facilitaría el acceso de los reactivos a los sitios ácidos del catalizador.

Los catalizadores que demostraron mejor comportamiento (muestras 4W, 8W y 12W) fueron los obtenidos con la mayor concentración de formador de poros y con la mayor concentración de TPA, para cada grupo de materiales obtenidos utilizando P4, P20 y P60.

Con cada uno de estos catalizadores, se realizaron ensayos destinados a la evaluación de la relación entre la *p*-metoxiacetofenona (*p*-MOAP) y la *o*-metoxiacetofenona (*o*-MOAP) producidas de acuerdo a la reacción esquematizada en la Figura 5.31.

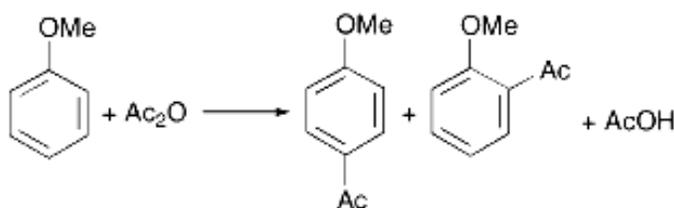


Figura 5.31. Esquema de reacción para la obtención de metoxiacetofenonas.

A partir de los resultados de los ensayos antes mencionados, en la Figura 5.32. y en la Tabla 5.5. se presentan los valores del rendimiento alcanzado a *p*-MOAP y *o*-MOAP para un tiempo de reacción de 60 minutos. El producto principal de la reacción fue *p*-metoxiacetofenona, obtenida con un rendimiento superior al 90 %, junto con la *o*-metoxiacetofenona. Sólo se detectó la formación de productos

monoacetilados. La relación *p*-MOAP/*o*-MOAP es prácticamente la misma para los tres catalizadores ensayados.

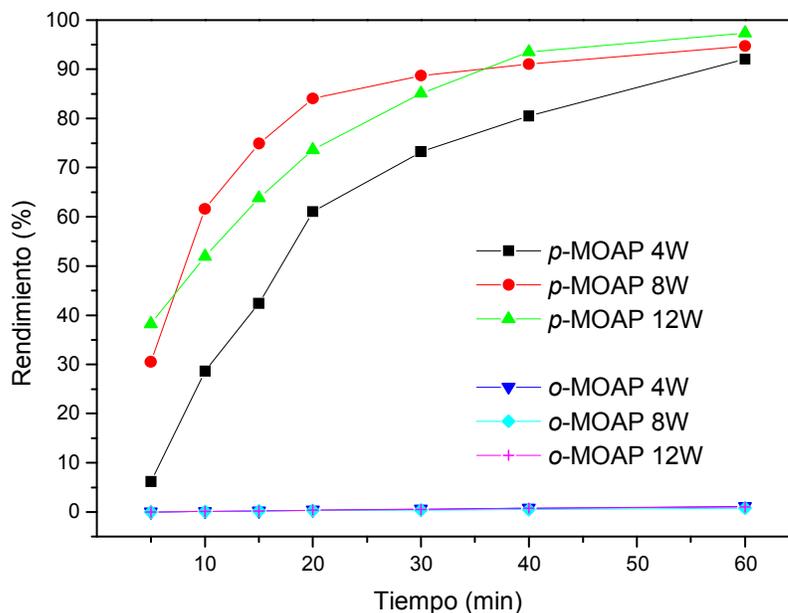


Figura 5.32. Rendimiento a *p*-MOAP y *o*-MOAP obtenido empleando los catalizadores 4W, 8W y 12W.

Tabla 5.5. Rendimiento a *p*-MOAP y *o*-MOAP empleando los catalizadores 4W, 8W y 12W.

Catalizador	<i>p</i> -MOAP (%)	<i>o</i> -MOAP (%)
4W	92,0	1,1
8W	94,0	0,8
12W	97,0	1,0

Adicionalmente, se evaluó la actividad catalítica de la muestra 8W en la reacción de acilación de tolueno y se comparó con los resultados obtenidos para el anisol. El tolueno es menos reactivo que el anisol frente a una sustitución electrofílica, siendo mucho más dificultosa la obtención de los productos *p*-metilacetofenona y *o*-metilacetofenona (*p*-MAP y *o*-MAP, respectivamente).

A continuación se muestran en la Tabla 5.6. los resultados obtenidos empleando el catalizador 8W, utilizando las mismas condiciones de reacción que se han ensayado cuando el sustrato utilizado fue anisol. El valor de conversión obtenido, luego de dos horas de reacción, cuando el sustrato utilizado fue tolueno (10 %), es significativamente menor al alcanzado para el anisol (98 %), lo que se atribuye principalmente a la menor reactividad del tolueno.

Tabla 5.6. Conversión para la acilación de anisol o de tolueno utilizando el material 8W como catalizador.

Tiempo (h)	<i>p</i> -MOAP (%)	<i>o</i> -MOAP (%)	<i>p</i> -MAP (%)	<i>o</i> -MAP (%)
2	97,2	1,6	8,4	0
24	--	--	42,6	2,2

Adicionalmente, la afinidad que presenta el heteropoliácido con los compuestos oxigenados [9,15-17], podría llevar a una adsorción preferencial del anhídrido acético sobre el catalizador, limitando el acceso del tolueno al mismo y dando como resultado bajos valores de conversión. Este fenómeno no tendría lugar en el caso de la acilación de anisol, debido a la similar polaridad del sustrato y del anhídrido.

En vistas de obtener materiales que presenten la más alta conversión y selectividad, se evaluó el comportamiento del catalizador frente a la reutilización, lo que permitirá minimizar el impacto económico de los costos involucrados en su preparación y en el proceso de síntesis al que será aplicado.

Este estudio se realizó empleando el material 8W, el que presentó uno de los mejores desempeños catalíticos en la reacción de síntesis de *p*-MOAP.

Entre reacciones consecutivas se procedió a la separación del catalizador por filtrado, su posterior lavado con tolueno y secado en estufa a 120 °C.

Se comparó la actividad del material fresco con la obtenida luego de cada uno de los tres reusos que completaron un ciclo de cuatro usos, observándose que no se produce una disminución importante de la conversión, como se observa en la Figura 5.29.

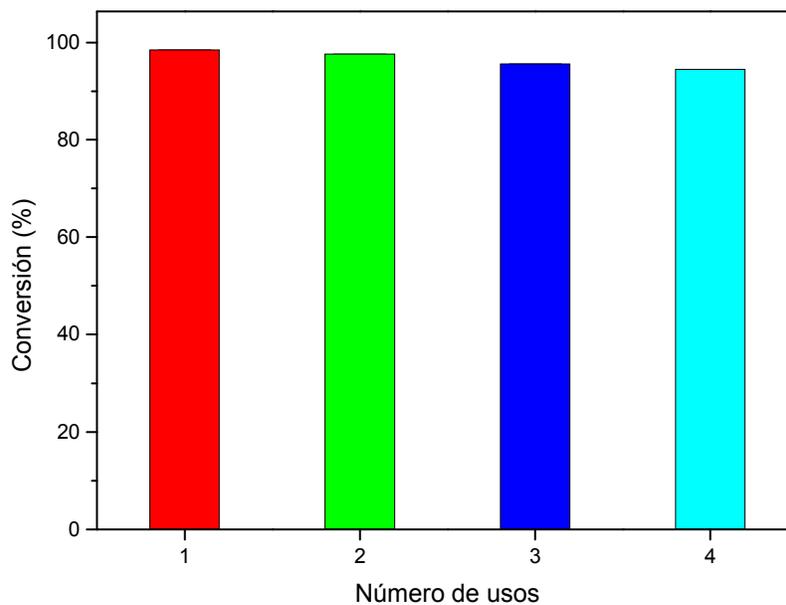


Figura 5.29. Variación de la conversión en función del número de reusos del catalizador 8W en la reacción de acilación de anisol.

### 5.3. Síntesis de acetato de 2-etilhexilo

Se evaluó el comportamiento catalítico de todas las muestras TPA-sílice, obtenidas con dos diferentes concentraciones de TPA y la adición de PEG de tres diferentes pesos moleculares como agente formador de poros, en la reacción de esterificación del 2-etilhexanol con ácido acético. La reacción se realizó sin solvente a la temperatura de 60°C y se monitoreó por medio de cromatografía gaseosa.

En la Tabla 5.6. se presentan los valores de conversión del reactivo en defecto (ácido acético) y la selectividad a producto (acetato de 2-etilhexilo, en adelante éster), obtenidos empleando todos los catalizadores a un tiempo de 120 min de reacción.

Tabla 5.6. Actividad catalítica para la esterificación de 2-etilhexanol catalizada por los materiales basados en TPA y diferentes sílices.

Catalizador	Selectividad (%)	Conversión (%)
Sílice base	100,0	1,3
1W	99,0	34,7
2W	99,2	42,3
3W	99,0	34,3
4W	99,3	45,3
5W	99,1	35,0
6W	99,3	45,0
7W	99,0	35,7
8W	99,3	48,7
9W	99,0	34,7
10W	99,4	52,3
11W	99,0	34,7
12W	99,4	56,7

Tiempo de reacción: 120 min; Temperatura de reacción: 60 °C; Relación molar alcohol/AcH/catalizador: 6/3/0,01.

La conversión porcentual en función del tiempo obtenida empleando los distintos materiales preparados usando P4, P20 o P60 como agente formador de poros se muestra en las Figuras 5.30., 5.31. y 5.32., respectivamente.

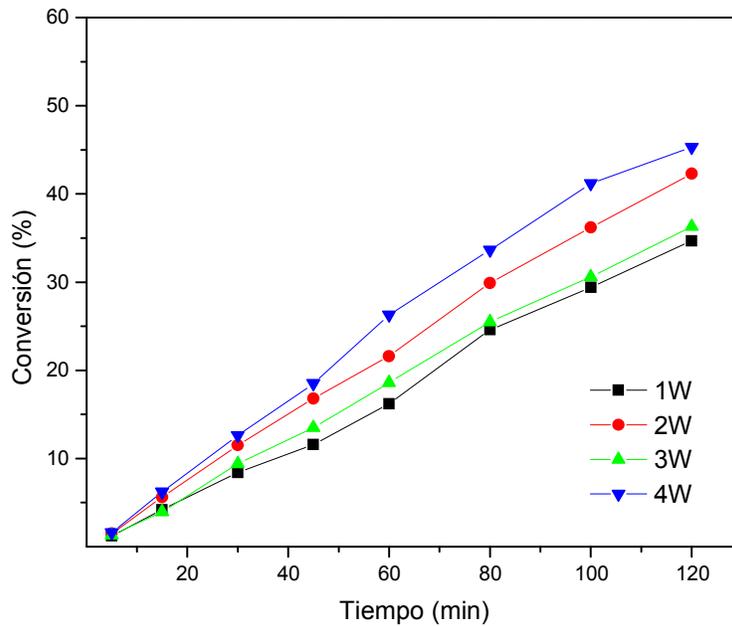


Figura 5.30. Conversión porcentual en función del tiempo empleando los materiales preparados usando P4.

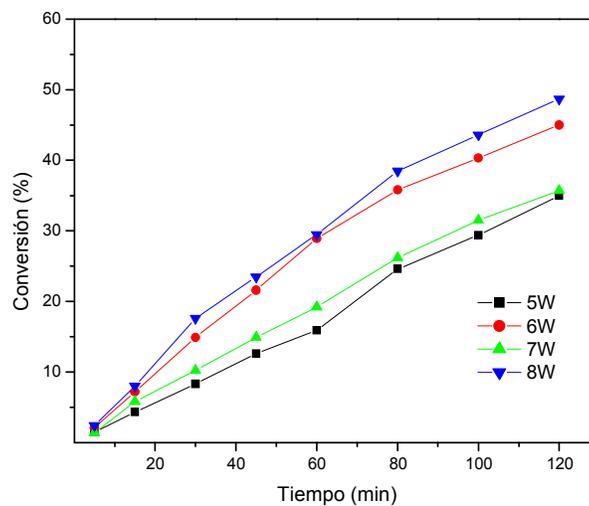


Figura 5.31. Conversión porcentual en función del tiempo empleando los materiales preparados usando P20.

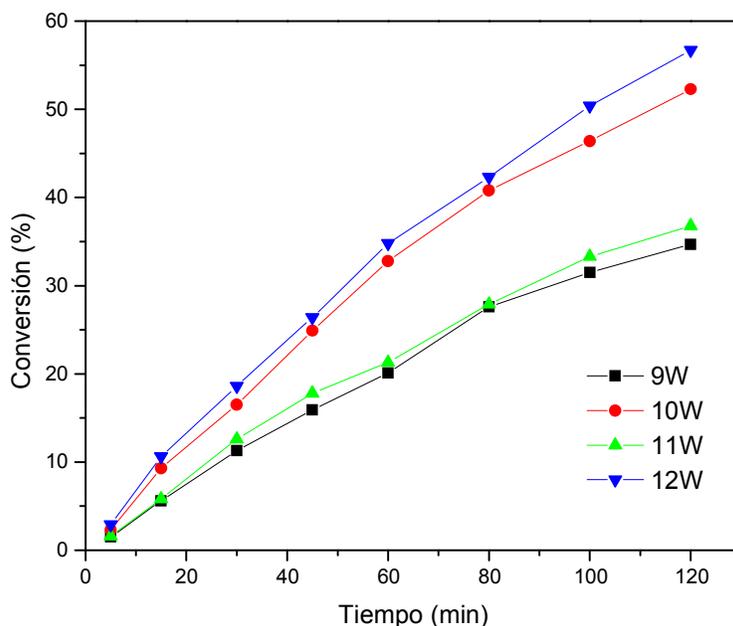


Figura 5.32. Conversión porcentual en función del tiempo empleando los materiales preparados usando P60.

Se observó que los valores de conversión alcanzados en la síntesis de acetato de 2-etilhexilo varían con el contenido de TPA y PEG para cada una de las familias sintetizadas, en forma similar a la previamente encontrada para la acetilación de anisol. El aumento del contenido de TPA en el catalizador es el que conduce a un incremento mayor de la conversión, como consecuencia del aumento tanto del número de sitios ácidos como de la fuerza de los mismos.

La conversión también se incrementa al incrementarse el contenido de PEG, aunque este aumento es menor que el verificado al crecer el contenido de TPA.

Dentro de cada una de las series de materiales obtenidas empleando P4, P20 o P60 como formadores de poros, la mayor conversión se obtuvo catalizando la reacción con los materiales preparados empleando la mayor concentración de ambos compuestos (PEG 30% y TPA 30%).

Los catalizadores preparados usando P60 presentan un mejor comportamiento catalítico, seguidos por los materiales obtenidos con P20, siendo el rendimiento de éstos ligeramente superior al de los preparados con P4 como agente formador de poros. Este ordenamiento decreciente de la conversión es coincidente con el

decrecimiento de la fuerza y el número de sitios ácidos determinados mediante titulación potenciométrica.

Es importante señalar que la selectividad al éster fue alta, no detectándose la aparición de otros productos.

## Referencias

- [1] J. González-Hernández, J.F. Pérez-Robles, F. Ruiz, J.R. Martínez, *Superficies y Vacío* 11 (2000) 1-16.
- [2] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125-139.
- [3] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M.M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, *J. Catal.* 164 (1996) 16-27.
- [4] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J.-M. Tatibouët, *J. Catal.* 126 (1990) 591-599.
- [5] N. Phonthammachai, T. Chairassameewong, E. Gulari b, A.M. Jamieson, S. Wongkasemjit, *Micropor. Mesopor. Mater.* 66 (2003) 261-271.
- [6] K.M.S. Khalil, T. Baird, M.I. Zaki, A.A. El-Samahy, A.M. Awad, *Colloid Surf. A* 132 (1998) 31-44.
- [7] Y.W. Sun, Y.J. Wang, W. Guo, T. Wang, G.S. Luo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 88 (2006) 31-37.
- [8] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 2721-2739.
- [9] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113-252.
- [10] S. Uchida, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8108-8115.
- [11] S. Ganapathy, M. Fournier, J. F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton, J.P. Amoureux, *J. Amer. Chem. Soc.* 124 (2002) 7821-7828.
- [12] M.N. Blanco, L.R. Pizzio, resultados no publicados.
- [13] J.A. Rengifo-Herrera, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, *Appl. Catal. B: Environ.* 110 (2011) 126-132.
- [14] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 403-11.
- [15] J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 208 (2002) 448-455.
- [16] A.E.R.S. Khder, H.M.A. Hassan, M.S. El-Shall, *Appl. Catal. A: Gen.* 411-412 (2012) 77-86.
- [17] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron materiales basados en un compuesto que posee probada actividad catalítica, como es el ácido tungstofosfórico (TPA), heteropoliácido con estructura Keggin. Con el objetivo de preparar catalizadores para llevar a cabo reacciones en condiciones heterogéneas, se soportó TPA comercial sobre dos tipos de materiales. Uno de ellos corresponde a matrices poliméricas obtenidas a partir de alcohol polivinílico (PVA) y polietilenglicol (PEG) de diferente peso molecular, generadas por entrecruzamientos físicos a través del método de congelado-descongelado. El otro tipo de soportes fueron sílices mesoporosas obtenidas por el método sol-gel, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como formador de la matriz silícea, y un compuesto neutro no surfactante, polietilenglicol, como agente formador de poros.
- Los catalizadores se aplicaron a dos tipos de reacciones como son la acilación de Friedel-Crafts sobre un anillo aromático y una esterificación de Fisher de un alcohol de cadena larga, con el fin de obtener compuestos de química fina con utilización industrial.
- Los materiales preparados se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tanto fisicoquímicas como espectroscópicas.
- En el caso de los soportes poliméricos, mediante espectroscopías FT-IR y  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR se pudo constatar la presencia del compuesto Keggin y su estado en los soportes, observándose que se mantiene su estructura primaria, no observándose fases lacunares ni diméricas. Asimismo, se probó la capacidad de la matriz polimérica para retener y soportar al TPA, observándose un grado de interacción entre los mismos.
- Las técnicas de DRS y XRD, en conjunto con el análisis de textura, mostraron que la matriz dispersa de manera eficiente al TPA y, a su vez,

revelaron la existencia de cierto carácter cristalino cuando aumenta el peso molecular del PEG utilizado.

- Las micrografías obtenidas por SEM demostraron la existencia de matrices poliméricas esponjosas, que permiten el pasaje de reactivos y productos sin grandes problemas difusionales, conduciendo a un aumento considerable de la superficie expuesta de TPA respecto a la del ácido másico.
- La titulación potenciométrica con n-butilamina mostró que los materiales obtenidos poseen características de superácidos y que dicha característica cambia ligeramente con el tipo de PEG utilizado para la síntesis de la matriz polimérica. El número de sitios ácidos estimados aumentó con el contenido de TPA en la muestra, independientemente del PEG utilizado en la misma.
- Se ensayó el comportamiento de todos los materiales obtenidos en la reacción de acilación de anisol para obtener acetofenona y la capacidad de los materiales para la esterificación del alcohol 2-etil hexílico con ácido acético glacial, para generar acetato de 2-etilhexilo. No se utilizó solvente de reacción, con el objeto de realizar las reacciones de un modo más amigable con el medioambiente.
- La aplicación de estos catalizadores mostró que en condiciones de catálisis heterogénea, para tiempos relativamente cortos de reacción y bajas temperaturas, presentan un buen desempeño.

En el caso de la reacción de esterificación de Fisher, los materiales más activos resultaron ser los obtenidos soportando TPA en matrices conteniendo PEG de 2000 Dalton y máxima concentración de TPA, aunque todos los sólidos mostraron muy buena selectividad al éster. Los materiales obtenidos empleando PEG de 6000 dalton resultaron ser los menos adecuados, conduciendo a conversión baja a tiempos cortos. El comportamiento observado está en concordancia con el número de sitios ácidos estimado por titulación potenciométrica.

- Con respecto al sistema TPA-sílice mesoporosa, se observó una buena capacidad de los soportes preparados para retener TPA y se pudo concluir que el soporte dispersa de manera eficiente al compuesto Keggin, como se puede extraer de los resultados de XRD.
- A partir de los espectros de FT-IR y  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR se desprendió que la estructura primaria del TPA se mantiene una vez incluido en la matriz silícea.
- El análisis de las características texturales mostró un aumento considerable de la superficie específica con respecto al TPA másico, lo cual implica un aumento de sus cualidades catalíticas.
- Los materiales obtenidos pueden utilizarse en reacciones que se lleven a cabo a temperaturas menores de 500 °C, sin que se produzca la degradación del componente activo, como lo mostraron los análisis térmicos realizados.
- Un resultado práctico de suma importancia fue el obtenido mediante el lavado de los sólidos, el que mostró que el TPA es firmemente retenido en el soporte, de modo que los materiales preparados pueden ser utilizados como catalizadores en reacciones en fase líquida, sin que exista pérdida del componente activo.
- Los materiales TPA-sílice mesoporosa presentaron un muy buen desempeño catalítico tanto en la síntesis de *p*-metoxiacetofenona como en la síntesis de acetato de 2-etilhexilo, en condiciones de catálisis heterogénea, para tiempos relativamente cortos de reacción y bajas temperaturas de reacción.
- Para cada una de las familias de materiales obtenida empleando un mismo PEG, la conversión aumenta con el incremento de la cantidad de formador de poros empleada y principalmente con el aumento de la concentración de TPA, la que da como resultado un incremento tanto del número de sitios ácidos como de la fuerza de los mismos, tal como se puso de manifiesto mediante la titulación potenciométrica.

- Los materiales que presentaron el mejor desempeño catalítico fueron los preparados utilizando los niveles más altos de concentración de TPA y PEG estudiados y, dentro de este grupo, los obtenidos empleando P60 como formador de poros.
- El presente trabajo muestra la factibilidad de preparar y utilizar nuevos materiales en el área de la catálisis heterogénea buscando, desde los campos de la química, mayores grados de afinidad con el medio ambiente. En este sentido, los compuestos con estructura Keggin incluidos en nuevos polímeros biodegradables así como en sílices mesoporosas generadas a partir de formadores de poros no iónicos son una alternativa por demás factible para profundizar en tecnología de los materiales y en catálisis para síntesis ambientalmente amigable de compuestos de química fina.

Cabe destacar que durante el desarrollo de este trabajo de Tesis se publicaron los siguientes trabajos:

- Revistas internacionales (con referato)

Polyvinyl alcohol-polyethyleneglycol blends with tungstophosphoric acid addition: synthesis and characterization”

V.D. Monopoli – L.R. Pizzio – M.N. Blanco

Materials Chemistry and Physics, Volume 108, Issues 2-3, 15 April 2008, Pages 331-336.

- Trabajos presentados en congresos, simposios y talleres

“Keggin HPA’s immobilization in PVA/PEG ”

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: Biennial of Science and Technology. Contributions to the knowledge and to the community, 2005, La Plata. P. TQM17.

“Keggin heteropolyacids supported in physical hydrogels blends of PVA/PEG”

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: 5<sup>th</sup> Iberoamerican Workshop on Education in Material Science and Engineering (TIECIM V), 2006, Huerta Grande. Córdoba. Summaries, 2006. P.75 – 77.

"Unconventional supports for heteropolyacids with Keggin’s structure”

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: 6<sup>th</sup> Binational Congress CONAMET/SAM 2006, Santiago de Chile. Proceedings, 2006. V.1. P. 234. Trabajo completo en CD-ROM (8 páginas).

“Catalizadores ácidos soportados en redes poliméricas”

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: XXVI Congreso Argentino de Química, 2006, San Luis. Actas en CD-ROM, 3-055 (4 páginas).

"Efficient incorporation of tungstophosphoric acid in polymeric matrices”

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: XX<sup>th</sup> Latin-American Symposium of Catalysis, 2006, Gramado (Brazil), P.329

“Preparación y caracterización de ácido tungstofosfórico inmovilizado en soportes no tradicionales”.

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

XIV Jornadas de Jovens Pesquisadores

Lugar: Campinas, Brasil; Año: 2006; p. 530. Trabajo completo en CD-ROM (10 páginas).

“Nuevos materiales mesoestructurados de sílice y wolframio”

V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: I Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos

Lugar: Complejo Vaquerías, Valle Hermoso, Córdoba, Argentina; Año: 2008.

“Acidez del sistema ácido tungstofosfórico-sílice sintetizada usando un formador de poros no surfactante”

L. Osiglio, V.D. Monopoli - L.R. Pizzio - M.N. Blanco

In: XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica

Lugar: Salta, Argentina,; Año: 2009.

“Ácido tungstofosfórico soportado en sílice obtenida por sol-gel con polietilenglicol como formador de poros para catalizar la acilación de anisol”

V. D. Monopoli, L. R. Pizzio, M. N. Blanco.

XVI Congreso Argentino de Catálisis, Vol. 1, 53. Trabajo completo en CD-ROM (8 páginas) (2009).