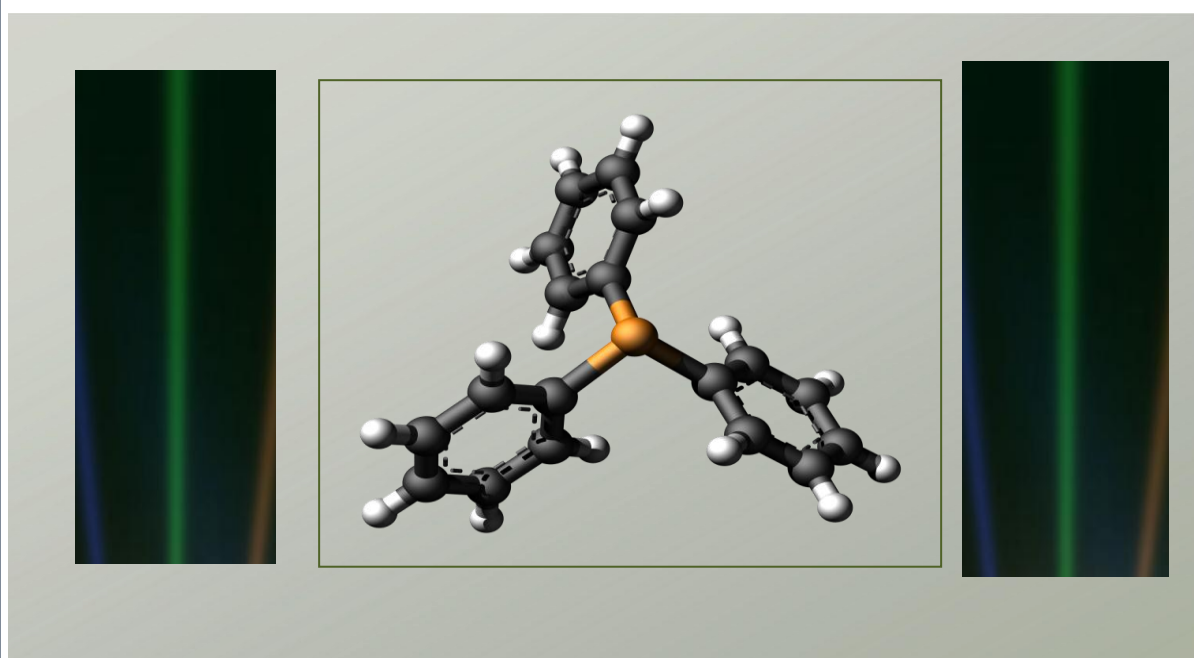




**ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXO-TRANSFERENCIA
FOTO-INDUCIDA CON UN COMPLEJO Dioxo-Mo ANCLADO AL
TiO₂**



JULIÁN EDUARDO SÁNCHEZ VELANDIA

Escuela de Química

Universidad Industrial de Santander

2015

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXO TRANSFERENCIA FOTO-INDUCIDA CON UN
COMPLEJO Dioxo-Mo ANCLADO AL TiO₂**

JULIÁN EDUARDO SÁNCHEZ VELANDIA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXO TRANSFERENCIA FOTO-INDUCIDA CON UN
COMPLEJO Dioxo-Mo ANCLADO AL TiO₂**

JULIÁN EDUARDO SÁNCHEZ VELANDIA

Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de:

QUÍMICO

DIRECTOR:

Fernando Martínez Ortega, PhD.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2015

Dedicatoria

"Dédié en particulier ceux dont les efforts, le courage et l'amour ont fait le meilleur de moi, vous que je l'aime, aimé et l'aimerai: Mon père Luis Eduardo, ma mère et mes sœurs Rosa, Diana et Maria Alejandra"

"Dédié à la femme qui a changé ma vie, il est dans les cieux reposé, votre amour, que je vais toujours l'amour"

*“Seule la lumière pourrait, défaire nos
repères secrets, où mes doigts pris sur
tes poignets, Je t’aimais, Je t’ aime et Je
t’aimerai*

*Quoi que tu fasses, L’amour est partout
où tus regardes, dans les moindres
recoins de l’espace, dans le moindre
revo où tu t’attardes, L’amour comme
s’il en pleuvait”*

Francis Cabrel

Agradecimientos

Quiero expresar mis más gratos agradecimientos a:

- A Dios, que me ha orientado en todas las etapas de mi vida.
- Al profesor Fernando Martínez por su apoyo incondicional durante mi recorrido estudiantil en la universidad, y por su asesoría durante el desarrollo del presente proyecto.
- Al laboratorio de Instrumentación Química de la UIS, por los análisis espectroscópicos realizados, especialmente a Alejandro y Lucía.
- Al laboratorio de Difracción de rayos X por el análisis de las muestras.
- Al laboratorio de espectroscopia del parque tecnológico guatimar, por los análisis Raman.
- Al centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, y sus integrantes, por acogerme durante esta estancia profesional.
- A Henry Martínez por su amable ayuda durante las diferentes fases del proyecto.
- Al centro de investigaciones en Ciencia y Tecnología de Alimentos, CICTA, especialmente al Qco. Arley René Villamizar, Ing. Luis Carlos, y a Lady Rodríguez, por su ayuda y dedicación, durante mi formación profesional.
- A mis compañeros con los que compartí gratos momentos durante lo largo de estos 5 años: Lorena Duarte, Naydu Zambrano, Diego Rivera, Lina Hoyos, Andrés Álvarez, Xuxan Solano, Cristian Martínez, Giselle Barajas.
- A mi compañera y mejor amiga: Alejandra Vargas
- A cada uno de los profesores de la escuela de Química por sus enseñanzas, especialmente a: Claude, Luz Angela, Verónica García, Juan Manuel, Arnold, Jaime Camargo, José Henao, Martha Cecilia Daza, Rodrigo Torres, Martha Niño, Gerardo Bautista, y Cristián Blanco.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	25
1. OBJETIVOS	27
2. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN.....	28
3. HIPOTÉISIS.....	29
4. Marco teórico y estado del arte.....	30
4.1 Química del molibdeno: Importancia y reactividad.....	30
4.2 Compuestos de Dioxo-molibdeno: Funcionalidad y actividad catalítica	34
4.3 Óxido de Titanio como soporte en fotocatalisis.....	36
4.4 Catálisis y fotocatalisis heterogénea: Principios, mecanismos y cinética.	37
5. Síntesis y caracterización de los catalizadores Dioxo-Mo anclados al TiO₂	47
5.1 Síntesis y caracterización del complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi (MoO ₂ Cl ₂).....	47
5.2 Anclaje a TiO ₂ del ligando 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina-(MoO ₂ Cl ₂), asistido por reacción de sililación.....	54
5.3 Anclaje a TiO ₂ del ácido molíbdico.	61
5.4 Anclaje del MoO ₃ a TiO ₂ utilizando el método de impregnación a humedad incipiente.....	66

6. Flujo fotónico.....	74
6.1 Determinación del flujo fotónico de las lámparas con voltaje de operación 280 v y 375 v.	74
7. Parámetros cinéticos y mecanismo oxidativo	84
7.1 Ensayos preliminares.....	84
7.2 Parámetros cinéticos	87
7.3 Reacción de Oxidación	104
7.4 Reuso de los catalizadores	108
8. CONCLUSIONES	111
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	113
BIBLIOGRAFÍA	120
ANEXOS.....	126

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Representación estructural de los sitios activos de las tres familias enzimáticas que contienen al molibdeno.	31
Figura 2. Mecanismo general del proceso de fotocatalisis en semiconductores...39	39
Figura 3. Estructura química del ligando 2,2 bipyridina (R=CH ₃ , COOH, COOCH ₃ , NO ₂ , CN, Cl, Br).....	47
Figura 4. Estructuras resonantes del ligando 2,2 bipyridina.....	48
Figura 5. Síntesis en dos pasos para la preparación de 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipyridina	49
Figura 6. Procedimiento experimental para la síntesis de 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipyridina.	50
Figura 7. Síntesis del complejo 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipyridina- (MoO ₂ Cl ₂)	51
Figura 8. Obtención de 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipyridina-MoO ₂ Cl ₂	51
Figura 9. Espectro IR (KBr- 32 scans) del complejo 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO ₂ Cl ₂)	52
Figura 10. Espectro RMN ¹³ C (CP-MAS) del complejo 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO ₂ Cl ₂)	54
Figura 11. Síntesis del complejo 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxilato (MoO ₂ Cl ₂) en TiO ₂	56

Figura 12. Espectros IR (KBr-32 scans) de: ácido 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (AcByp); 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina (Bypsil); Complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato (MoO_2Cl_2) anclado a TiO_2 (Byp $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$).....	58
Figura 13. Espectro reflectancia difusa UV-Vis para el complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato (MoO_2Cl_2) en TiO_2 sintetizado.	60
Figura 14. (Absorbancia* $h\nu$) ^{1/2} Vs. $h\nu$, para la determinación del ancho de la banda prohibida en el complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato (MoO_2Cl_2) en TiO_2	61
Figura 15. Esquema de reacción para la obtención de ácido molíbdico anclado a TiO_2 (estructura hipotética)	62
Figura 16. Espectro IR para el ácido molíbdico anclado a TiO_2 (AcMo/ TiO_2), TiO_2 degussa P-25 y del ácido molíbdico (AcMo).....	63
Figura 17. Espectro reflectancia difusa UV-Vis para el compuesto AcMo/ TiO_2 sintetizado.....	64
Figura 18. (Absorbancia* $h\nu$) ^{1/2} Vs. $h\nu$, para la determinación del ancho de la banda prohibida en el complejo AcMo/ TiO_2	64
Figura 19. Espectro RAMAN del ácido molíbdico y ácido molíbdico anclado al TiO_2 (AcMo/ TiO_2)	65
Figura 20. Esquema de formación de MoO_3 anclado a TiO_2	68
Figura 21. Espectro IR del $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, y de sus precursores	69
Figura 22. Espectro raman del $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y del TiO_2	70

Figura 23. Perfil de DRX para el catalizador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	71
Figura 24. Espectro UV-Vis (reflectancia difusa) del catalizador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	72
Figura 25. Reacción del actinómetro químico utilizado. Se observa la liberación de ion isotiocianato, el cual posteriormente se cuantifica.	75
Figura 26. Representación de la mezcla entre KSCN y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para la formación del complejo coloreado (estructura hipotética), así como el espectro UV-Vis para cada patrón en la curva de calibración.	76
Figura 27. Curva de calibración obtenida para la determinación de la $[\text{SCN}^-]$ a 432 nm por espectroscopia UV-Vis.....	77
Figura 28. Espectro de emisión de la lámpara halógena pen-ray, con voltaje 280 V.	77
Figura 29. Reactor tipo Batch.....	78
Figura 30. Irradiación, toma de alícuota y formación del complejo coloreado con el reactivo de hierro y el ion isotiocianato.	78
Figura 31. Evolución de la concentración de SCN^- para la lámpara con $\lambda=360$ nm, voltaje:280 V.	80
Figura 32. Espectros UV-Vis obtenidos después de la fotólisis..	80
Figura 33. Evolución de la concentración de SCN^- para la lámpara con $\lambda=360$ nm, voltaje: 375 V	82

Figura 34. Curva de calibración para la cuantificación de PPh ₃ a 258 nm (izquierda) y espectros UV-Vis de PPh ₃	86
Figura 35. Curva de calibración para la cuantificación de OPPh ₃ a 265 nm (izquierda) y espectros UV-Vis de OPPh ₃	86
Figura 36. Disminución de la concentración de PPh ₃ con el avance de la reacción para cada catalizador con la lámpara de flujo fotónico 321.54 μEinsteinL ⁻¹ min ⁻¹ ...	88
Figura 37. Disminución de la concentración de PPh ₃ con el avance de la reacción para cada catalizador con la lámpara de flujo fotónico 8360.13 μEinsteinL ⁻¹ min ⁻¹ .	88
Figura 38. Disminución de la concentración de PPh ₃ con el avance de la reacción para cada catalizador	89
Figura 39. Formación de moles de OPPh ₃ y desaparición de moles de PPh ₃ durante la reacción para cada catalizador	94
Figura 40. Velocidad de reacción en función del tiempo para cada catalizador:..	97
Figura 41. Disminución de la concentración de fosfina al cambiar la concentración inicial, para cada catalizador.....	99
Figura 42. Estimación de la LVRPA para cada tiempo	102
Figura 43. Velocidad de reacción como función del rendimiento cuántico.....	103
Figura 44. Productos de oxidación por vía radicales y TAO	104
Figura 45. Selectividad de los catalizadores hacia el epociclohexano, y 2-ciclohexen-1-ona.....	107

Figura 46. Disminución de la fosfina durante el reuso de cada catalizador (a):
BypMoO₂/TiO₂, (b): AcMo/TiO₂, (c): MoO₃/TiO₂..... 109

Lista de esquemas

	Pág.
Esquema 1. Proceso de oxidación del sustrato: Proceso estequiométrico y catalítico con un donador de oxígeno.	32
Esquema 2. Reactividad de la unidad Oxo-Molibdeno.....	33
Esquema 3. Reducción de Mo (VI) a Mo (IV) en presencia de un Oxo-espectador	34
Esquema 4. Proceso de Oxo-transferencia con formación del dímero oxidativamente inactivo.....	35
Esquema 5. Proceso general de fotocatalisis en TiO ₂	37
Esquema 6. Algunos de los factores que afectan la cinética de reacciones químicas	42
Esquema 7. Esquema hipotético para la oxidación por radicales de la PPh ₃	90
Esquema 8. Formación de otros productos de oxidación de la PPh ₃	93
Esquema 9. Esquema de la reacción TAO propuesto para el catalizador BypMoO ₂ /TiO ₂	95
Esquema 10. Mecanismo reportado para la oxidación de la PPh ₃ mediante una vía de radicales.....	96

Esquema 11. Mecanismo vía radicales para la oxidación del Ciclohexeno reportado por Haber-Weiss.....105

Esquema 12. Esquema de oxidación TAO para la formación del epoxiciclohexano..106

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Bandas fundamentales de vibración en el IR para el 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO ₂ Cl ₂)	53
Tabla 2. Desplazamiento químico del 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO ₂ Cl ₂)	53
Tabla 3. Especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de los catalizadores dioxo-Mo.	57
Tabla 4. Vibraciones de la sustancia precursora, intermedio y producto final	59
Tabla 5. Vibraciones fundamentales del compuesto AcMo/TiO ₂ y sus precursores	63
Tabla 6. Vibraciones de los precursores y del compuesto MoO ₃ /TiO ₂	70
Tabla 7. Vibraciones del catalizador MoO ₃ /TiO ₂	71
Tabla 8. Rendimiento, propiedades texturales y mmolMol/ g catalizador para cada catalizador sintetizado.	73
Tabla 9. Volumen para la preparación del complejo coloreado y concentraciones de los patrones a partir de una solución 0.1 M de KSCN.	76
Tabla 10. Representación esquemática, longitud de onda y flujo fotónico de las lámparas evaluadas.....	83

Tabla 11. Constantes específicas de velocidad para cada catalizador: k.....92

Tabla 12. Variación de las constantes de reacción como función de la concentración inicial.....100

Tabla 13. Constantes específicas de velocidad experimentales para cada catalizador, en su primer y segundo uso.110

Lista de Anexos

	Pág.
ANEXO A. Isotermas de adsorción-desorción de cada catalizador, medidas por el método BET	126
ANEXO B. Espectro típico de oxidación de la PPh ₃	128
ANEXO C. Formato de absorción atómica	129
ANEXO D. Cálculos de incertidumbre para las constantes de reacción.....	130
ANEXO E. Cromatogramas de oxidación del ciclohexeno para cada catalizador.	131
ANEXO F. Método cromatográfico y curvas de calibración	133
ANEXO G. Certificado de evento.....	136
ANEXO H. Resumen aceptado en el IX simposio de catálisis.....	137

Lista de Abreviaturas

AcByp: ácido 2,2'-bipiridina.

AcMo: ácido molíbdico.

AcMo/TiO₂: ácido molíbdico anclado a óxido de titanio.

BypMoO₂/TiO₂: Complejo 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina-dioxodicloroMolibdeno anclado a óxido de titanio.

Bypsil: 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina.

Dioxo-Mo: Dioxomolibdeno.

Fe (NO₃)₃·9H₂O: nitrato férrico nonahidratado.

HClO₄: ácido perclórico.

KSCN: Isotiocianato de potasio.

LVRPA: Velocidad de absorción volumétrica de fotones.

MoO₂: Dioxomolibdeno.

MoO₃: trióxido de molibdeno.

MoO₃/TiO₂: trióxido de molibdeno anclado a óxido de titanio.

NH₃: Amoníaco.

NH₄ [Cr (NH₃)₂(NCS)₄]: diamino-tetrakis-tiocianato-cromato (III) de amonio.

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O: Heptamolibdato de amonio tetrahidratado.

NO_x: óxidos de nitrógeno.

O₂: oxígeno molecular.

OPPh₃: óxido de trifenilfosfina.

PPh₃: trifenilfosfina.

TAO: Transferencia de átomos de oxígeno.

TiO₂ (P-25): óxido de titanio degussa P-25.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXO TRANSFERENCIA FOTO-INDUCIDA CON UN COMPLEJO Dioxo-Mo ANCLADO AL TiO₂*

AUTOR: JULIÁN EDUARDO SÁNCHEZ VELANDIA†

PALABRAS CLAVE: Transferencia, foto-oxidación selectiva, velocidad, complejo dioxomolibdeno, oxígeno molecular.

DESCRIPCIÓN: En el centro de Investigaciones en catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se ha estudiado la transferencia de átomos de Oxígeno (TAO) con complejos de dioxo-molibdeno anclados al TiO₂ con el objetivo de realizar reacciones de foto-oxidación selectivas, área de investigación concordante con la química verde, ya que involucra el uso de luz y oxígeno molecular.

Comprender la cinética de la transferencia de átomo de oxígeno (TAO) foto-inducida, es un aspecto relevante para el diseño de los procesos catalíticos, es por ello que determinar la velocidad de reacción catalítica usando como reacción modelo la oxidación de la trifenil fosfina (PPh₃) fue el objetivo principal de este trabajo.

Para realizar este estudio, se prepararon y caracterizaron tres catalizadores (BypMoO₂/TiO₂, Acido-Molibdico/TiO₂ y MoO₃/TiO₂), y se evaluaron en la reacción TAO foto-inducida, teniendo en cuenta los parámetros de modelo de cinética foto-catalítica: rendimiento cuántico, velocidad de absorción fotónica y constante cinética de reacción.

Los resultados indican que un aumento del flujo fotónico, produce un aumento de la constante específica de velocidad para los tres catalizadores, sin embargo, el catalizador BypMoO₂/TiO₂ presentó la mayor constante; aunque para todos los catalizadores permiten la oxidación de PPh₃, se demostró que BypMoO₂/TiO₂ sigue un mecanismo TAO, mientras los otros dos catalizadores siguen un mecanismo vía radicales libres. También se observó que un aumento en la concentración inicial de PPh₃ y en el rendimiento cuántico, se produce un aumento en la velocidad de reacción.

* Trabajo de grado

† Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Fernando Martínez, PhD.

ABSTRACT

TITLE: KINETIC STUDY OF ATOMIC TRANSFER OF OXYGEN PHOTO-INDUCED USING A COMPLEX Dioxo-Mo ANCHORED TO TiO₂[‡]

AUTHOR: JULIÁN EDUARDO SÁNCHEZ VELANDIA[§]

KEY WORDS: Transfer, Photo-oxidation selective, rate, catalyst, dioxo-Molibden complex, dioxygen molecular.

DESCRIPTION: In the center of Research in catalysis (CICAT) of the Industrial University of Santander (UIS) has studied the transfer of oxygen atoms (TAO) dioxo-molybdenum complexes anchored to TiO₂ in order to make reactions of photo-selective oxidation, consistent area of green chemistry research because it involves the use of light and molecular oxygen.

Understand the kinetics of oxygen atom transfer (TAO) photo-induced, is relevant to the design of catalytic processes aspect is why determine the speed of reaction using catalytic oxidation as a model reaction of triphenyl phosphine (PPh₃) was the main objective of this work.

For this study, they were prepared and characterized three catalysts (BypMoO₂/TiO₂, acid-molybdic/TiO₂ and MoO₃/TiO₂), and evaluated the TAO photo-induced reaction, taking into account the parameters of kinetic model photocatalytic: quantum yield, rate of photon absorption and reaction kinetics constant.

The results indicate that increasing the photon flux, there is an increased specific rate constant for the three catalysts, however, we had observed that BypMoO₂/TiO₂a has a constant rate higher than others catalysts; although all catalysts are actives for oxidation of PPh₃, and we observed that BypMoO₂/TiO₂ follows a TAO mechanism, while the other two via free radical mechanism. It was also noted that an increase in the initial concentration of PPh₃ and quantum yield, resulting in increased reaction rate.

[‡] Grade's Project.

[§] Science faculty. Chemistry School. Director: Dr. Fernando Martínez, PhD.

INTRODUCCIÓN

La fotoquímica es una rama que se fundamenta en la evolución de una reacción química utilizando radiación electromagnética. A este tipo de reacción se le denomina reacción fotoinducida. Aunque los trabajos previos a cerca de diversas reacciones que implican luz han sido amplios, la cinética de ciertas reacciones no ha sido estudiada en detalle; esto anterior permite abrir un campo de investigación que detalla estos aspectos en reacciones fotocatalíticas heterogéneas.

Son varios los trabajos en el área de la fotoquímica que se han venido desarrollando en el centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), llegando a crearse una “línea investigativa para el desarrollo de reacciones oxidativas”, por así definirla, en esta interesante rama de la química. Tales trabajos han sido enfocados principalmente al estudio del comportamiento fotoquímico de los catalizadores del tipo dioxo-Molibdeno, los cuales en la actualidad han sido utilizados como fuente de inspiración en el ámbito universal de la fotoquímica por su aplicabilidad en las reacciones de oxidación selectiva de moléculas orgánicas.

La reacción de transferencia de átomo de oxígeno (TAO) fotoinducida, ha sido estudiada en detalle por diversos autores, y reproducida en el CICAT utilizando catalizadores del tipo dioxo-Mo anclados covalentemente a TiO_2 . Los resultados han permitido detallar: esquemas de reacción, conversión a productos oxidados, importancia de TiO_2 como soporte, y efecto del ligando en el complejo anclado en la transferencia de átomo de oxígeno. Sin embargo, son pocos los estudios que se han realizado al estudio cinético de esta reacción, debido a la complejidad del proceso para la determinación de constantes cinéticas de cada etapa, además del uso del tipo de reactor, y la influencia de procesos difusionales en la heterogeneidad de la reacción.

Este trabajo de pregrado está enmarcado dentro de la línea investigativa: desarrollo de catalizadores de “oxidación selectiva foto-inducida”. El proyecto se enfocó en el estudio cinético de la reacción “TAO” foto-inducida usando como modelo la oxidación de la trifenil-fosfina (PPh_3) con O_2 y luz, que permitiera

explicar un esquema de la oxidación catalítica al usar catalizadores con ligando diferente de anclaje al TiO_2 .

El aporte de este trabajo fue determinar la constante de velocidad de la reacción TAO utilizando como catalizador un complejo de dioxo-Mo anclado al TiO_2 , el cual al presentar un ligando bipyridinico, favorece la transferencia electrónica facilitando la salida del átomo oxígeno hacia la PPh_3 . Además, se evaluaron otros dos catalizadores que presentan un ligando de unión a la superficie del TiO_2 diferente de la bipyridina con el objeto de observar su efecto en la oxidación. Este trabajo permitió explorar diferentes factores que afectan la cinética, como el flujo lumínico, la cantidad de sustrato utilizado, y además de la potencia de la luz utilizada. Establecer protocolos experimentales que permitan determinar la cinética de esta reacción, abre nuevas posibilidades para la síntesis de catalizadores bio-inspirados que favorecen la oxidación selectiva usando el O_2 como oxidante.

1. OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general fue la determinación de la constante de velocidad de la reacción TAO foto-inducida en presencia de un complejo dioxo-molibdeno anclado a TiO_2 y utilizando como agente oxidante O_2 .

Objetivos específicos

- ✚ Evaluar el efecto del rendimiento cuántico, flujo radiante, y la concentración inicial de sustrato, sobre la cinética del proceso TAO foto-inducido utilizando un complejo dioxo-Molibdeno anclado al TiO_2 .
- ✚ Estudiar la cinética de la reacción TAO foto-inducida, usando como molécula modelo la trifenilfosfina y como agente oxidante el oxígeno molecular.

Para lograr los objetivos se seleccionaron, por una parte el catalizador 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{TiO}_2$ (Byp $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$) y otros dos: ácido molibídico anclado a TiO_2 (AcMo/ TiO_2) y trióxido de Molibdeno anclado a TiO_2 ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$), que permitieron comparar la actividad foto-inducida de cada catalizador. Además, también se exploraron, mediante diferentes experimentos, el efecto de cada parámetro cinético en la velocidad de reacción.

2. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

La investigación desarrollada fue motivada para buscar respuesta a las siguientes preguntas:

¿Cuál es la constante de velocidad de la reacción TAO foto-inducida? Y ¿cómo afecta la concentración inicial de sustrato, el flujo fotónico y el rendimiento cuántico en la constante de velocidad global?

3. HIPOTÉISIS

La cinética de la reacción fotoinducida se ve afectada por tres parámetros: concentración inicial de sustrato, flujo fotónico, y rendimiento cuántico.

La velocidad de reacción, expresada por su constante cinética, aumenta al aumentar el flujo fotónico de la luz incidente, y al aumentar la concentración inicial de sustrato. En el caso del rendimiento cuántico, éste depende de las propiedades ópticas del TiO_2 .

4. Marco teórico y estado del arte

Dado que el objetivo de la investigación está orientado hacia el estudio de la cinética de la reacción TAO usando un complejo de dioxo-Mo anclado al TiO_2 , se mostrará inicialmente una revisión general del Molibdeno y sus principales campos de aplicación. Con respecto a los complejos de Mo, se hará una descripción a cerca de su actividad en foto-oxidación. Luego se hará un recorrido sobre la habilidad del TiO_2 como soporte en reacciones foto-catalíticas heterogéneas, y también aspectos relevantes en cinética. Finalmente, se detallará aspectos detallados a cerca de los parámetros que influyen en las velocidades de reacciones generales.

En el estado del arte se mostraran los antecedentes de la cinética de la reacción TAO foto-inducida sin el uso de catalizadores, y usando solamente oxígeno, sustrato y radiación solar en el medio de reacción.

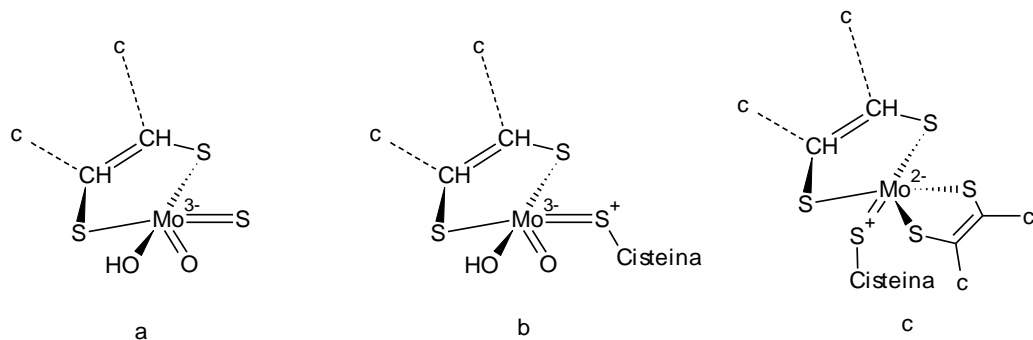
4.1 Química del molibdeno: Importancia y reactividad

La química de los compuestos organometálicos es un área interdisciplinar que viene avanzando a la par con la química orgánica, inorgánica y fisicoquímica. El interés en esta área está asociado a sus diversas aplicaciones que van desde la catálisis, industrias petroquímicas, farmacéuticas, entre otras, hasta materiales con propiedades especiales, pasando por las ciencias biológicas y por la síntesis orgánica ^[1].

Uno de los metales de transición que es destacado en la química organometálica es el molibdeno. Los compuestos de molibdeno son utilizados en la industria como catalizadores en diversas aplicaciones, entre ellas, metátesis de olefinas, epoxidación, hidrosulfuración, hidroformilación y hasta en procesos de foto-oxidación ^[2].

En la naturaleza, el molibdeno se encuentra presente en una gran cantidad de metalo-enzimas pertenecientes a bacterias, hongos, algas, plantas y animales [3]. Estas enzimas ocupan un lugar importante tanto en los ciclos REDOX biogeoquímicos, del carbono, azufre, y nitrógeno en la tierra, así como en los metabolismos individuales de cada organismo [3], [4], [5]. Estas enzimas catalizan reacciones de óxido-reducción de los elementos mencionados [6], siendo divididas en dos clases: la primera, la cual hace parte del complejo de la nitrogenasa, responsable de la reducción del nitrógeno atmosférico hasta amoníaco y la segunda clase que engloba todas las demás molibdoenzimas, las cuales catalizan reacciones de hidroxilación y transferencia de átomos de oxígeno entre los más diversos sustratos [7].

Figura 1. Representación estructural de los sitios activos de las tres familias enzimáticas que contienen al molibdeno: a) Familia de las xantina Oxidasas b) Familia de las sulfito oxidadasas c) Familia de las DMSO reductasas.

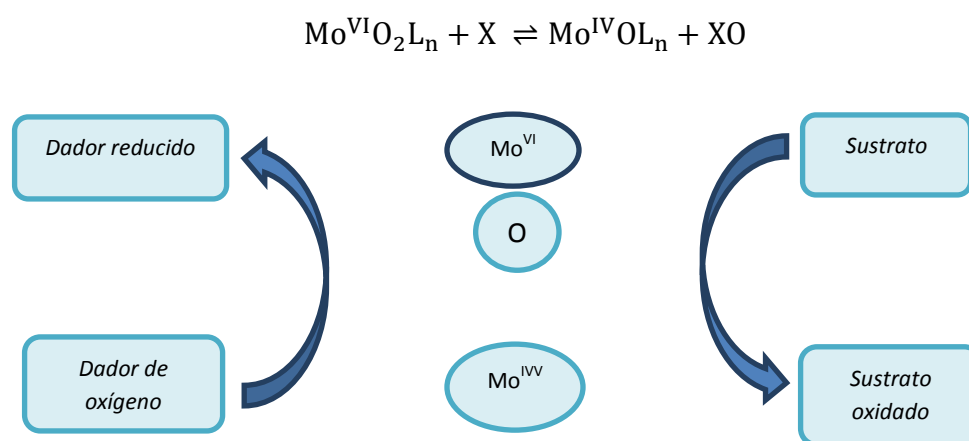


FUENTE: Pérez, 2011. Modificada por el autor.

El complejo enzimático de la nitrogenasa es encontrado en diversos microorganismos, denominados diazotróficos, los cuales pueden ser encontrados libres en el ambiente o en asociaciones simbióticas con plantas. Durante mucho tiempo se creyó que estos microorganismos contenían un único tipo de nitrogenasa, dependiente del molibdeno. Entre tanto, estudios de la década de los 80 confirmaron la existencia de nitrogenasas alternativas, formadas en ausencia del molibdeno [8]. De esa forma, hoy son conocidas, en vez de la nitrogenasa clásica de molibdeno, las nitrogenasas de vanadio y Hierro. Además de eso, existe un cuarto tipo de nitrogenasa, caracterizado en la bacteria termófila *Streptomyces thermoautotrophicus*, cuya propiedad más notable es la dependencia de oxígeno y del radical superóxido (ambos nocivos para la mayoría de las nitrogenasas) para la fijación altamente eficiente del nitrógeno [9].

Estudios han desarrollado sistemas de reacción análogos para Molibdoenzimas que catalizan la adición o remoción de un átomo de oxígeno desde un sustrato X ^[10]. Estas enzimas son usualmente hidrolasas; sus propiedades han sido revisadas en detalle ^[11]. La hipótesis de trabajo se basa en que estas enzimas catalizan la oxidación de sustratos o reducción en el cual un átomo de oxígeno es transferido directamente o removido desde un sustrato, sin la intervención obligatoria de otro reactivo (esquema 1).

Esquema 1. Proceso de oxidación del sustrato: Proceso estequiométrico y catalítico con un donador de oxígeno.

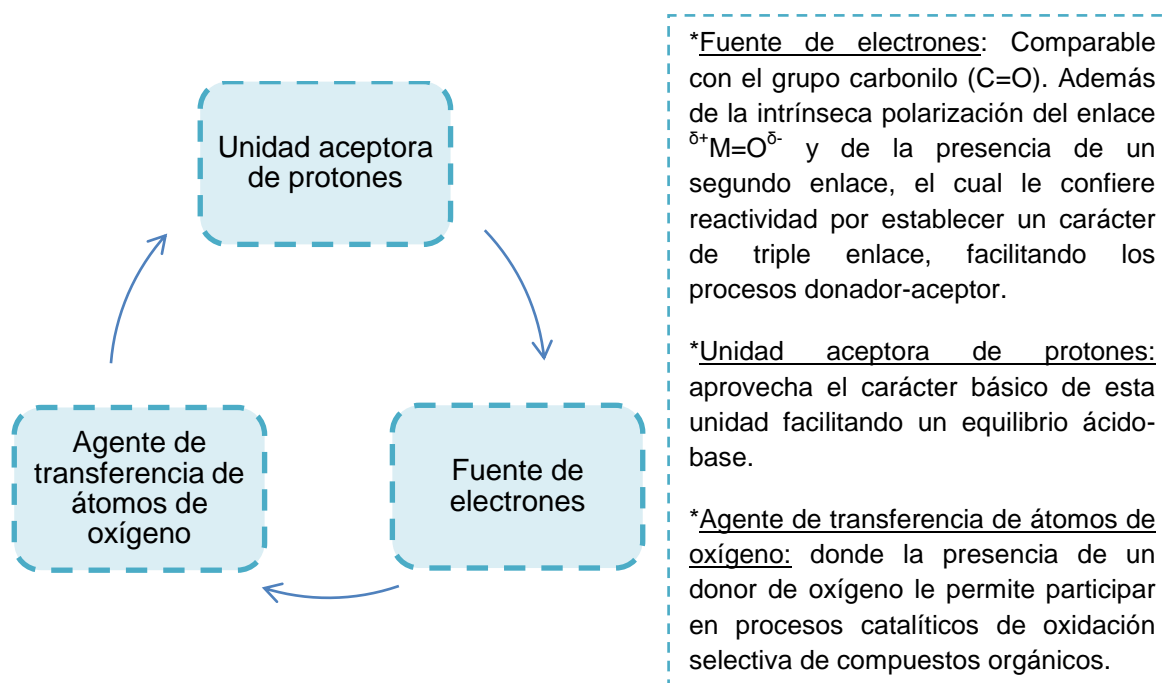


Es importante resaltar que el grupo funcional metal-Oxo (M=O) es muy importante en el campo de la química de coordinación debido a que la mayoría de los elementos del grupo 4-8 con estados de oxidación altos pueden soportar varios ligandos oxo ^[12]. Ellos se encuentran en un amplio rango de sistemas catalíticos que van desde metaloenzimas hasta su aplicación en el estado sólido en óxidos metálicos ^[13].

Esta unidad es responsable de la oxidación estequiométrica de un sustrato simplemente al ser reducido o en un proceso catalítico por un agente intermediario oxidante facilitando la transferencia de oxígeno hacia el sustrato ^[12].

Por tanto, con el molibdeno se ha definido de acuerdo a sus tres roles, los cuales se mencionan en el esquema 2, a cerca de la importancia de la unidad Oxo-molibdeno (Mo=O).

Esquema 2. Reactividad de la unidad Oxo-Molibdeno



FUENTE: CASTELLANOS, NELSON. Modificado por el autor

Con ese perfil, el molibdeno se presenta como un elemento fascinante y versátil, como pocos otros elementos de la tabla periódica; se localiza en el grupo VI B y presenta estados de oxidación que van desde +2 hasta +6, siendo este último el más estable. Una característica importante del molibdeno, está en su capacidad de formar complejos con diversos ligandos (principalmente, aquellos que contienen átomos donadores de electrones como N, O, P y S) cuando se encuentra en el estado de oxidación +6 (orbital d vacío) ^[16].

Por otro lado, la producción mundial de molibdeno en el año 2013 fue de 268 mil toneladas métricas ^[17]. Dentro de los mayores productores se destacan los EUA (33.8%), China (22.9%) y Chile (21.6%). La principal fuente de este metal es el mineral molibdenita (MoS₂), es por ello que el molibdeno es obtenido en grandes cantidades como subproducto de la extracción del cobre.

El proceso de extracción consiste en la utilización del mineral molibdenita para la obtención del óxido, MoO₃. En seguida, el óxido es solubilizado en una solución de hidróxido de amonio – lo que permite la separación de los componentes insolubles – y entonces, precipitado en la forma de hidróxido hidratado (MoO₃ · H₂O) a través de la reacción con ácido nítrico.

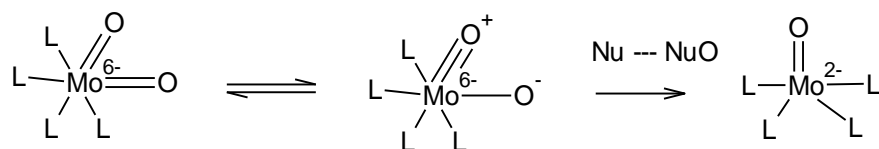
4.2 Compuestos de Dioxo-molibdeno: Funcionalidad y actividad catalítica

Los compuestos de dioxo-Mo pueden cambiar de estado de oxidación desde Mo (VI) a Mo (IV), como resultado de la donación de un átomo de oxígeno hacia sustratos, y regresando posteriormente a un estado de oxidación inicial por medio de un agente donador de oxígeno (esquema 1).

Recientemente, se han reportado la síntesis de complejos dioxo-Mo con diferentes ligandos y su actividad se ha evaluado en la Oxo-transferencia de átomos de oxígeno hacia diferentes sustratos orgánicos [16].

En el esquema 3, se puede observar la reactividad del centro dioxo-Mo en la oxidación de fosfinas, la cual fue explicada inicialmente por *Rappé y Goddard*, los cuales introdujeron el concepto de “oxo-espectador” [17], [18], [19].

Esquema 3. Reducción de Mo (VI) a Mo (IV) en presencia de un Oxo-espectador; L representa ligando, Nu es el nucleófilo, y NuO el nucleófilo oxidado



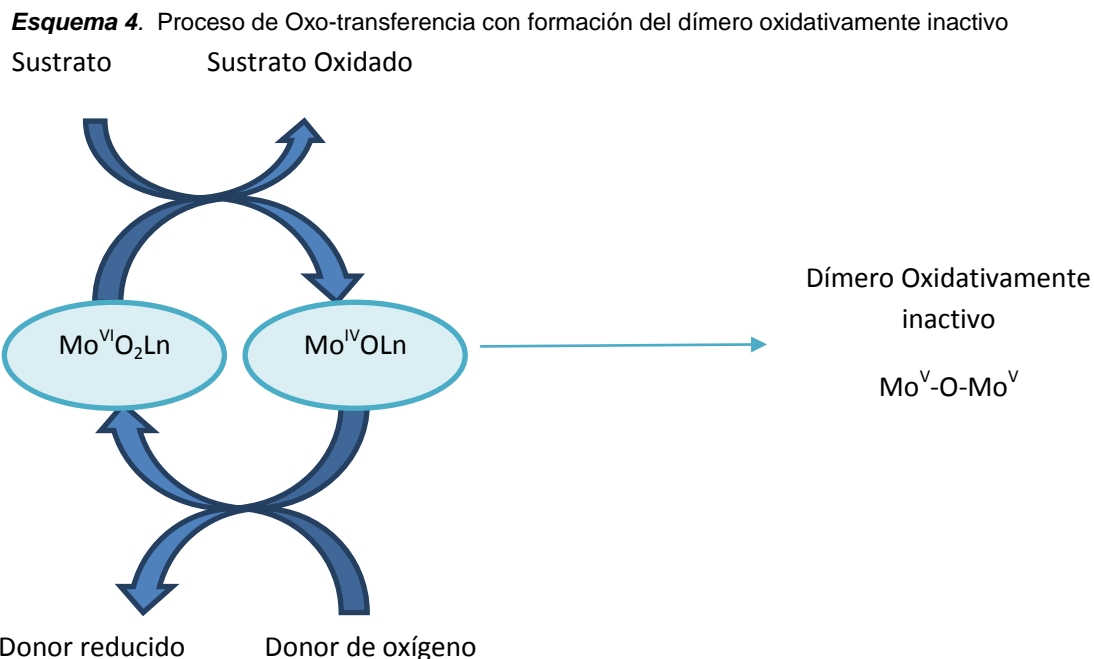
FUENTE: RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. Modificado por el autor.

Se ha propuesto que la oxidación de fosfinas terciarias, empieza por un ataque nucleofílico del par electrónico solitario de la fosfina hacia la unidad Mo=O, posiblemente por interacción con sus orbitales pi antienlazantes (π^*) conllevando a

la disminución del orden de enlace de la unidad Mo-O y su correspondiente reducción a Mo (IV) ^{[20], [21]}.

Adicionalmente a esta explicación se ha propuesto otro tipo de efecto que puede favorecer la entrega del oxígeno por parte del centro activo. Este efecto denominado “efecto proximidad”, se planteó a partir de observaciones experimentales en la oxidación de trifenilfosfina y plantea que la salida de un átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO₂, se ve favorecida por la transferencia de electrones de una molécula vecina ^[21].

Los sistemas catalíticos en fase homogénea presentan como principal inconveniente la estabilidad de la especie activa. Se ha demostrado que la desactivación del centro activo se asocia con la formación de dímeros por la interacción entre los centros metálicos Mo (VI) y Mo (IV) obteniéndose la especie Mo^V-O-Mo^V (Esquema 4) ^[16].



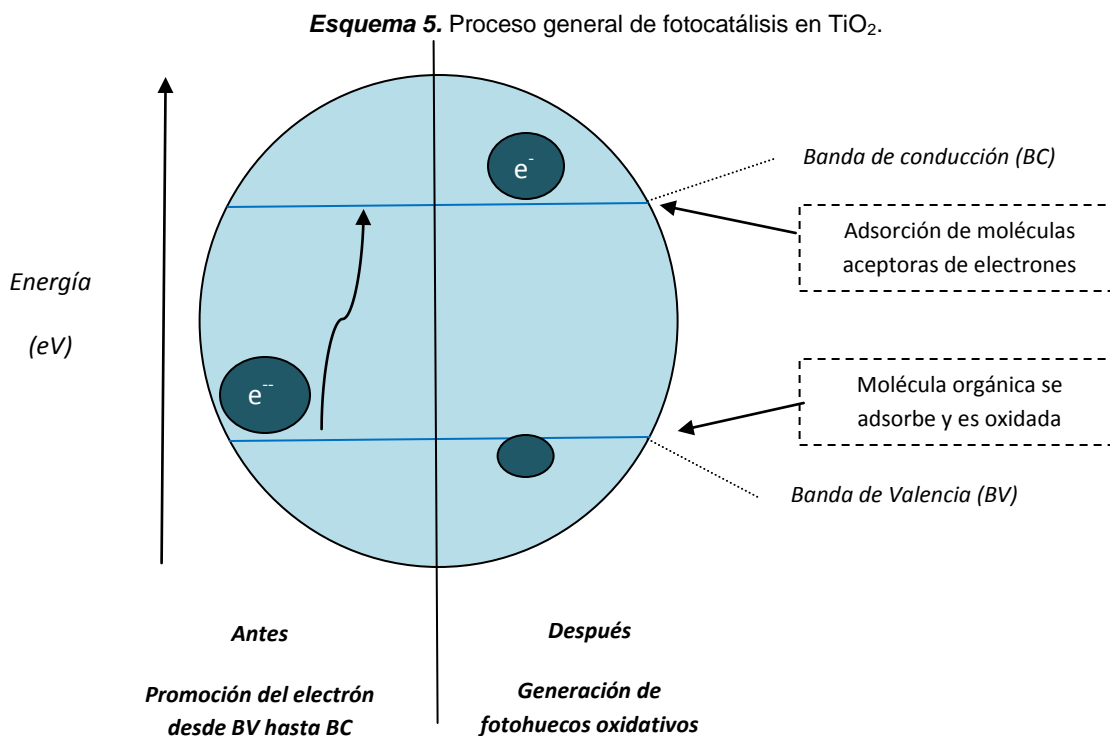
FUENTE: MARTÍNEZ, H. Modificado por el autor

En base a lo anterior, se ha trabajado en la heterogenización del centro activo MoO_2 soportando o encapsulando dioxo-Complejos, o compuestos como el ácido molíbdico (H_2MoO_4) y el trióxido de Molibdeno (MoO_3) en diferentes matrices inorgánicas como silicatos, hidrotalcitas y óxido de titanio. Esta combinación MoO_2 /soporte ha resultado ventajosa con respecto a la estabilidad y reactividad de estos sistemas, llegando inclusive a niveles catalíticos en la Oxo-transferencia, y utilizando donores de oxígeno como sulfóxidos, terbutilhidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, entre otros.

4.3 Óxido de Titanio como soporte en fotocatalisis

En la actualidad el TiO_2 es un semiconductor eficaz, que se aplica en una amplia variedad de reacciones. Se ha demostrado que es útil para la descomposición de bacterias y virus, la desactivación de algunas células cancerígenas, la degradación y eliminación de las sustancias químicas que producen malos olores, fijación del nitrógeno, y la limpieza en los derrames del petróleo. El óxido de titanio es uno de los soportes en las reacciones fotocatalíticas debido a su alta estabilidad química, no toxicidad, su costo bajo, y su amplia disponibilidad comercial, a parte que absorbe en la región Ultravioleta cercano (UV-A). Las transiciones electrónicas se producen cuando se irradia con fotones cuya energía es igual o mayor al BAND-GAP (separación entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC)).

La compañía AEROXILE (antigua Degussa) produce una de las formas más comerciales del óxido de titanio, denominado P-25 la cual está compuesta de un 75% de anatasa y 25% de rutilo, y cuyo Band-gap es de 3.2 eV (por debajo de 380 nm aproximadamente). Al compararla con cada una de las fases puras, esta mezcla presenta una mayor fotoactividad-, reflejando un efecto sinérgico entre cada una de las fases en la generación de electrones cuando actúa en la región UV-Vis del espectro electromagnético ^[38]. En el esquema 5 se indica el proceso general de fotocatalisis en el TiO_2 .



4.4 Catálisis y fotocatalisis heterogénea: Principios, mecanismos y cinética.

4.4.1 Catálisis heterogénea

Una reacción es heterogénea cuando mínimo se presentan dos fases para que la reacción transcurra. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y productos están distribuidos entre las fases; lo único que interesa es que se necesitan al menos dos fases para que la reacción transcurra ^[22].

Entre las reacciones heterogéneas más comunes tenemos la combustión del carbón, oxidación de minerales, ataque de sólidos por ácidos, todas en ausencia del catalizador. Y la síntesis de amoníaco y *cracking* del petróleo en presencia de catalizador.

En las reacciones químicas heterogéneas, los cambios que se presentan a nivel micromolecular son de distinta índole: procesos difusionales, procesos de transferencia de masa y reacciones químicas; cada uno de ellos con una velocidad diferente ^[23].

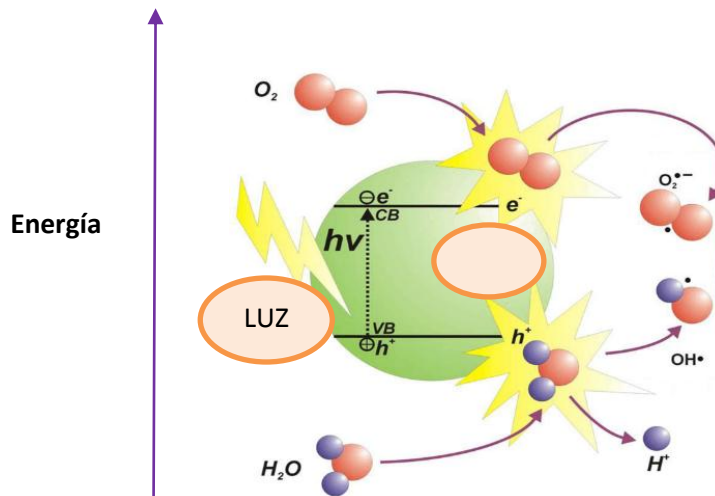
Sin perder la vista los diferentes procesos que explican cómo ocurre una reacción heterogénea, un modelo matemático comprende el planteamiento de sistemas de ecuaciones diferenciales parciales de compleja solución.

Por esta razón, cuando se desea plantear modelos matemáticos de reactores químicos para simular procesos reaccionantes con el fin de disminuir la complejidad matemática en la solución, se tiene en cuenta la “etapa controlante”, que tiene la menor velocidad (más lenta) entre todas las etapas estudiadas del proceso reaccionante ^{[24], [25]}.

4.4.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se fundamenta en la absorción de energía radiante directa o indirecta por parte de un semiconductor, para generar especies transitorias tales como duplas electrón-hueco y radicales hidroxilo (OH^*). Estos procesos dependen fuertemente de la activación del semiconductor por lo cual es indispensable cuantificar la velocidad local de absorción de fotones (o LVRPA, por sus siglas en inglés) ^[26].

Figura 2. Mecanismo general del proceso de fotocatalisis en semiconductores. Generación del par electrón/hueco, reducción del aceptor de electrones, oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor y finalmente, proceso de recombinación de electrón/hueco.



FUENTE: OMO, A.; FITZPATRICK, P. Modificado por el autor.

Un modelo de cinética foto-catalítica heterogénea, depende de tres aspectos fundamentales: el mecanismo cinético de la reacción, el rendimiento cuántico del proceso (cantidad de moles transformadas por cantidad de energía absorbida en el sistema) y la velocidad de absorción de energía por parte del semiconductor.

Los fenómenos ópticos de absorción y dispersión en procesos de reacción, generalmente son modelados considerando la dispersión de radiación como un fenómeno no aislado, que se puede describir de forma ideal con distribuciones isotrópicas de energía dentro del volumen de reacción. Esta consideración no permite, claramente, establecer los efectos sobre la velocidad de reacción y su relación con velocidad de absorción de energía ^[27].

No existe un método estándar para medir experimentalmente la velocidad de absorción de energía en el fotocatalizador, sin embargo se pueden hacer aproximaciones para algunas geometrías sencillas y sistemas experimentales modelo que permiten la solución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE), a través del método de la Ordenada Discreta (DOM) ^[28].

4.4.3 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea

La mayor parte del proceso de la fotocatalisis heterogénea se da en la superficie del catalizador sólido. La disponibilidad y velocidad de absorción de fotones son limitantes en el proceso fotocatalítico, aunque la adsorción sea determinante en el cálculo de la velocidad de reacción. El catalizador más empleado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio (TiO_2), que es un semiconductor y se encuentra con mayor frecuencia en su forma cristalina anatasa ^[30], ya que presenta una alta actividad, es estable en soluciones acuosas, no es considerado tóxico y no es costoso, esto después de haberse evaluado diferentes estructuras del mismo ^[31].

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito que contiene un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/líquido, como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases, debido a lo anterior se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico, desde el interior del semiconductor hasta la superficie ^[30].

La reacción fotocatalítica comienza con un salto energético, producto de la reacción entre el catalizador y los fotones, estos últimos generan una excitación en la superficie del (TiO_2) que produce así un par electrón-hueco, el cual es el responsable de la fotocatalisis (figura 2) ^[31].

4.4.4 Antecedentes sobre cinética química en catálisis y fotocatalisis heterogénea

Existe una expresión matemática llamada velocidad de reacción, simbolizada como $\pm r_i$ y que significa la variación de la masa de un componente i con respecto al tiempo. Esta expresión ha sido estudiada con mayor profundidad desde el siglo XIX por varios químicos de la época que presentaron reportes con explicaciones acertadas de los que es el comportamiento de las sustancias con respecto al tiempo en una reacción química ^[32].

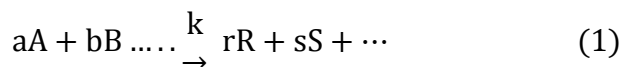
En 1864, Gulberg y Waage dedujeron una ley con relación a la velocidad de reacciones químicas, que no es otra cosa que la ley de acción de masa que dice: “La velocidad de una reacción química $\pm r_i$ es proporcional a la masas activas de los participantes”, donde la masa activa se refiere a la concentración de los reactivos o las sustancia que intervienen en la reacción, por tanto, la velocidad de reacción $\pm r_i$ es directamente proporcional a la concentración de los participantes ^[33].

El concepto de masa activa del participante tuvo varias interpretaciones: Arrhenius interpretó el concepto como la presión osmótica; Van Hoff propuso que la masa activa de los participantes está relacionada con la solubilidad de las sustancias ^[34].

En otras teorías, los autores relacionan la velocidad de reacción con la “teoría cinética de los gases”, es decir, que la velocidad de reacción $\pm r_i$ es directamente proporcional al número de choques de las moléculas en el sistema reaccionante. Este concepto es conocido como “la teoría de las colisiones” ^[35].

$\pm r_i$ es proporcional al número de choques de las moléculas de los reactivos. Con el tiempo estas propuestas fueron depurando y se han concluido que la velocidad de reacción $\pm r_i$ es una función tanto de la temperatura (T) como de la concentración (C).

La función de concentración se refiere al producto de las concentraciones de todos los participantes (reactivos) del sistema reaccionante, elevadas a un exponente determinado. Por ejemplo, en una reacción donde se mezcla una sustancia A con otra B para dar unos productos determinados (R y S), la velocidad $\pm r_i$ para esta reacción es ^[36]:

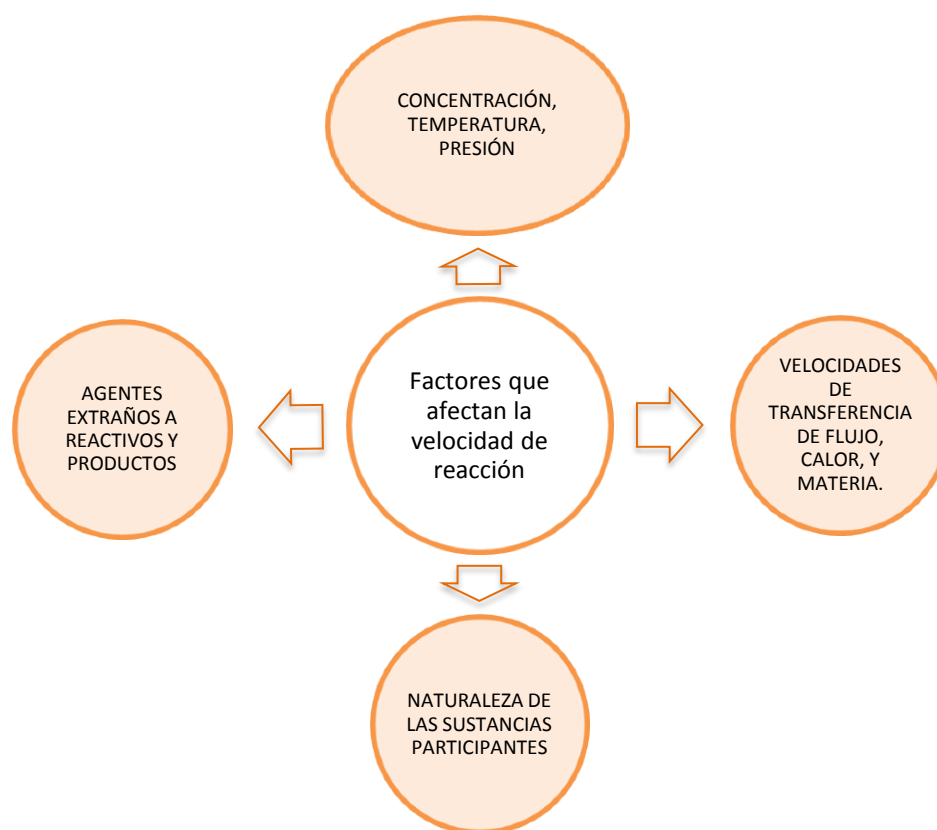


Se observa que la ecuación estequiométrica posee un parámetro simbolizado con la letra k , un factor de proporcionalidad, denominado coeficiente cinético, que es una función exponencial de la temperatura y fue desarrollado en la segunda mitad del siglo XIX por Arrhenius ^[37].

4.4.5 Factores que afectan la velocidad química

Existe un sinnúmero de factores que afectan la velocidad de una reacción química; estos se esquematizan en el esquema 6.

Esquema 6. Algunos de los factores que afectan la cinética de reacciones químicas



La cinética de las reacciones química depende así de gran número de factores, y en los estudios fundamentales se ha tratado de asilar unos de otros sin que esto sea siempre posible. Esto explica que las condiciones elegidas sean frecuentemente particulares y alejadas de las que se utilizan para la realización práctica. Esta manera de obrar, sin embargo, permitió desglosar, sino la totalidad, al menos la gran mayoría de estos factores, construyendo teorías gracias a las que se llega actualmente a una comprensión más profunda de la reacción química.

Como el problema sería bastante difícil de resolver a nivel matemático, si se tuvieran en cuenta todos los aspectos al considerar las reacciones químicas resultantes, se ha estudiado con variables según el número de fases presentes ^[35].

Por otro lado, se encuentran las reacciones fotoquímicas, que tienen un comportamiento singular; la velocidad de estas, se ven afectadas por cinco parámetros según lo establecido por varios autores, especialmente por *Hermann*^[39]. Estos se muestran a continuación:

- Masa de catalizador

Se ha observado que la masa de catalizador influye directamente en la cinética de reacciones fotocatalíticas heterogéneas. Cuando existe demasiada cantidad de este en el medio, ocurre un efecto denominado como “apantallamiento” el cual no permite el paso de la luz, y por lo tanto no permite que la reacción transcurra con una velocidad máxima.

- Longitud de onda

Otro de los factores que se han estudiado es la longitud de onda, y se ha observado, para el caso del TiO_2 que el rango óptimo se encuentra entre 300-450 nm ^[40], sin embargo, para longitudes de onda mayores, la velocidad de reacción disminuye de manera considerable. Se ha indicado, en el caso de la fotodegradación que la longitud de onda óptima es de 360 nm en el TiO_2 , o materiales modificados con este ^[41-42].

- Concentración inicial

Para este tipo de reacciones, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el cual confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad de reacción, varía proporcionalmente con el grado de recubrimiento. Para soluciones diluidas, la cinética se considera de primer orden, mientras que

para concentraciones mayores la velocidad de reacción es máxima y es de orden cero^[43].

- Temperatura

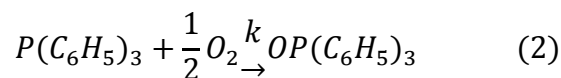
Debido a la actividad fotónica que presentan este tipo de reacciones, no es necesario calentar estos sistemas, ya que funcionan a temperatura ambiente. La energía de activación la cual se relaciona con la constante de velocidad es nula, mientras que la energía de activación aparente a menudo es muy pequeña (algunos kJ/mol) en el rango de temperaturas que comprende 20°C a 80°C; esto indica que la temperatura es un parámetro secundario^[43].

- Flujo radiante y rendimiento cuántico

Para todo tipo de reacciones foto-catalíticas heterogéneas, la velocidad de reacción es proporcional al flujo radiante y al rendimiento cuántico, esto anterior confirma la naturaleza foto-inducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas foto-inducidas en el mecanismo de reacción.

4.4.6 Antecedente del estudio foto-cinético (no catalítico) utilizando PPh₃

La trifenilfosfina, P (C₆H₅)₃, es un compuesto organofosforado que es oxidado por oxígeno según la ecuación estequiométrica:



La oxidación transcurre con lentitud en la oscuridad a temperatura ambiente, por lo que es posible preparar disoluciones de P (C₆H₅)₃ estables al aire. No obstante, la oxidación procede con relativa rapidez cuando se iluminan las disoluciones con radiación electromagnética de longitud de onda comprendida entre 230-300 nm.

La reacción progresa con mayor velocidad cuanto mayor es la intensidad, I_0 , a la que es sometida la disolución ^[39].

La velocidad de reacción puede expresarse mediante la ecuación (3). Ésta indica que la velocidad específica, k , es una función de la intensidad de radiación con que se ilumina la muestra y de la cantidad de oxígeno disuelto en el disolvente orgánico, $[O_2]_s$. Puesto que el reactor está agitado y abierto a la atmósfera, consideraremos que la concentración de oxígeno permanece constante en el disolvente. En consecuencia, la ecuación cinética será del tipo dado por el último miembro de la ecuación ^[39] (3).

$$-\frac{d[P(C_6H_5)_3]}{dt} = k(f([O_2]_s) = k[P(C_6H_5)_3]^n \quad (3)$$

La ecuación (2) puede reescribirse en función de la fracción molar remanente de trifenilfosfina, $\alpha = [P(C_6H_5)_3]/[P(C_6H_5)_3]_0$ por lo que la cinética puede seguirse mediante la determinación de la concentración de $P(C_6H_5)_3$ remanente en alícuotas de la mezcla de reacción extraída a intervalos regulares del matraz de reacción:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = (k[P(C_6H_5)_3]_0^{n-1})\alpha^n = k^*\alpha^n \quad (4)$$

La determinación de la fracción α se puede realizar utilizando la técnica cromatográfica de fase reversa que permite analizar los componentes de la mezcla de reacción. También, el estudio se puede realizar siguiendo un seguimiento por UV-Vis, determinando la concentración en el tiempo de desaparición de $P(C_6H_5)_3$ y aparición de $OP(C_6H_5)_3$.

4.4.7 Antecedente del estudio cinético catalítico de la TAO (no foto-inducida)

Aunque han sido varias las investigaciones que se han realizado la TAO no foto-inducida entre las cuales se destacan las indagadas por *Morris et Al*, *Reynolds et Al*, *Xue*,^[44-46], se destaca una en la que se han trabajado con complejos dioxo-Mo en las cuales han utilizado n-heterociclos como boratos de *tris*-pirazolil-dioxo-Molibdeno (VI)^[47].

La cinética se ha llevado a cabo utilizando como sustratos fosfinas terciarias, formando durante la reacción una especie intermedia que posteriormente fue evaluada por reacciones de solvólisis.

Además del estudio de los intermedios, las velocidades de reacción fueron determinadas utilizando espectrofotometría UV-Vis para el seguimiento del producto oxidado de la reacción. Los resultados indicaron que en los “sistemas pruebas” donde se utiliza complejos del tipo dioxo-Mo, la primera etapa de la reacción es controlada primariamente por factores estéricos y en la segunda etapa, se considera adicionalmente los efectos electrónicos.

Finalmente, se indicó que las reacciones siguen una cinética de pseudo primer orden, solo cuando las concentraciones de fosfinas son altas, y además, bajo ciertas condiciones de temperatura y cantidad de sustrato, proceden a reacciones secundarias.

5. Síntesis y caracterización de los catalizadores Dioxo-Mo anclados al TiO₂

En este capítulo se describirán la síntesis de los tres catalizadores que se utilizaron durante el desarrollo del proyecto; la metodología, y los pasos que conllevaron al uso de diferentes técnicas para su caracterización son mencionados a lo largo del presente capítulo, lo cual resultó fundamental al asociarlo con la actividad foto-catalítica que describe cada uno en la reacción modelo.

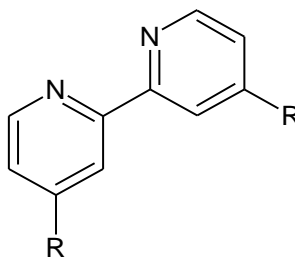
Las técnicas utilizadas para la caracterización fueron: espectroscopia IR, RAMAN al igual que RMN CP-MAS ¹³C, DRX (determinación de fases cristalinas), UV-Vis de reflectancia difusa y adsorción-desorción de N₂ para observar sus propiedades texturales.

Al final del capítulo se describen algunas conclusiones obtenidas como resultado de la evidencia experimental de la síntesis de los catalizadores dioxo-Mo.

5.1 Síntesis y caracterización del complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi (MoO₂Cl₂)

El heterociclo nitrogenado 2,2' bipiridina es uno de los ligandos quelantes más utilizados en la química de coordinación, tanto en fase líquida como en fase gaseosa ^[48-53]. Este ligando posee dos átomos de nitrógeno en su estructura, con hibridación sp², que sin compartir sus electrones libres con el anillo aromático, puede enlazarse con cationes, formando complejos de coordinación ^[54].

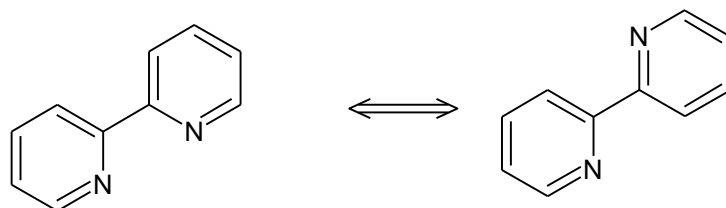
Figura 3. Estructura química del ligando 2,2 bipiridina (R=CH₃, COOH, COOCH₃, NO₂, CN, Cl, Br)



Los ligando 2,2'-bipiridina han sido ampliamente estudiados y utilizados para la complejación de iones metálicos desde su descubrimiento. Este interesante compuesto posee las siguientes características:

- Presenta libre rotación en torno al enlace entre ambos anillos lo cual permite que ambos nitrógenos se separen, tal como se muestra en la figura 2, en condiciones altamente ácidas o básicas.

Figura 4. Estructuras resonantes del ligando 2,2 bipiridina



- Es ampliamente utilizado como agente quelante frente a metales debido, entre otros motivos, a su gran estabilidad *redox*.
- Es un compuesto neutro, formando así complejos cargados con cationes metálicos, propiedad que ha sido explotada para la síntesis de complejos metal-bipiridina.
- Es un fuerte aceptor π , se comporta como típico ligando bidentado quelante, coordinando al metal a través de los átomos de nitrógeno. Se caracterizan por su tendencia a formar anillos quelato de cinco miembros, generalmente planos y muy estables, así como la posibilidad de formar complejos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación ^[55-56]. Como consecuencia de la naturaleza poco flexible de este tipo de ligandos los efectos estéricos son generalmente fuertes, conduciendo a geometrías pocos comunes al coordinarse a iones metálicos ^[57].

Además de las anteriores características, la presencia de anillos aromáticos posibilita la formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones no covalentes de apilamiento π - π . Este tipo de interacciones son ligeramente direccionales y más débiles que enlaces de hidrógeno, aumentando la estabilidad de los complejos metálicos tanto en disolución como en estado sólido ^[58]. También, constituyen una clase de fuerzas intermoleculares de gran importancia en el campo de la química, la biología, y la ciencia de materiales ^[59].

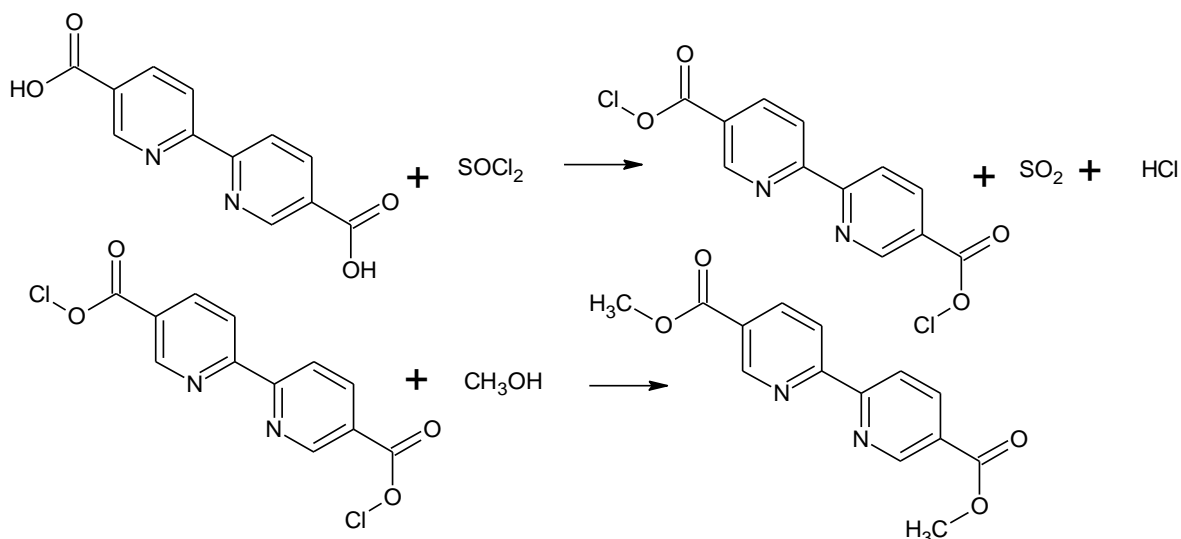
Por lo anterior, y otras aplicaciones que no se mencionan en el presente libro, se decidió escoger este ligando para la preparación del complejo carboxilado, unido a la unidad Dioxo-Mo.

5.1.1 Síntesis del complejo libre: 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (Mo_2Cl_2).

Para lograr la síntesis del catalizador libre se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- Preparación del 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (1)

Figura 5. Síntesis en dos pasos para la preparación de 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina

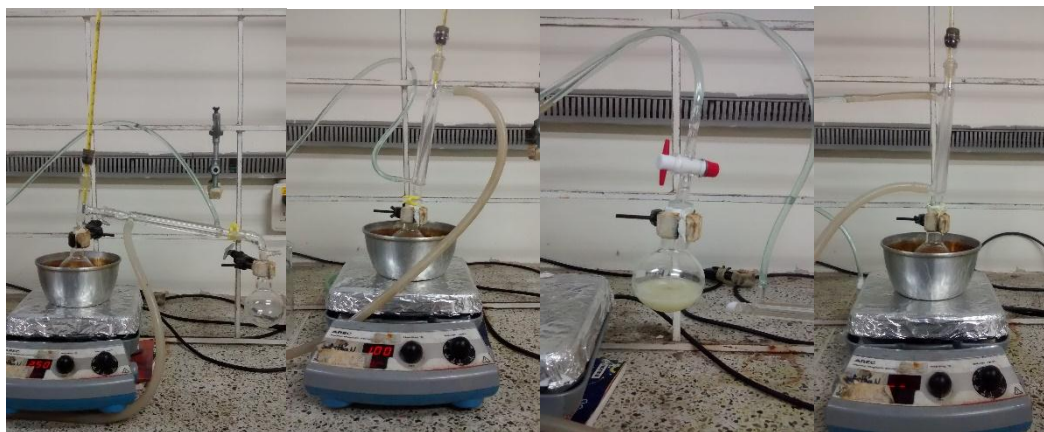


Inicialmente, se destilaron 30 mL de cloruro de tionilo (SOCl_2) (Fig. 6a) y posteriormente se añadieron 0.1826 g de ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (7.48×10^{-4} mol); la mezcla se llevó a refluxo durante 4 h ($T=100^\circ\text{C}$) (Fig. 6b) y luego se dejó en reposo durante 12 horas en atmósfera de nitrógeno (Fig. 6c).

Después, se destiló el exceso de SOCl_2 (en atmósfera de nitrógeno) y al residuo formado se le añadieron 30 mL de metanol anhidro, llevándose nuevamente a refluxo durante 3 horas a 100°C (Fig. 6d).

Finalmente, se destiló el exceso de metanol a 250°C y al sólido resultante se le añadió n-hexano (Fig. 6e), enfriándose por 12 horas y obteniéndose un precipitado de color verde (rendimiento 74.8%)

Figura 6. Procedimiento experimental para la síntesis de (1).



a

b

c

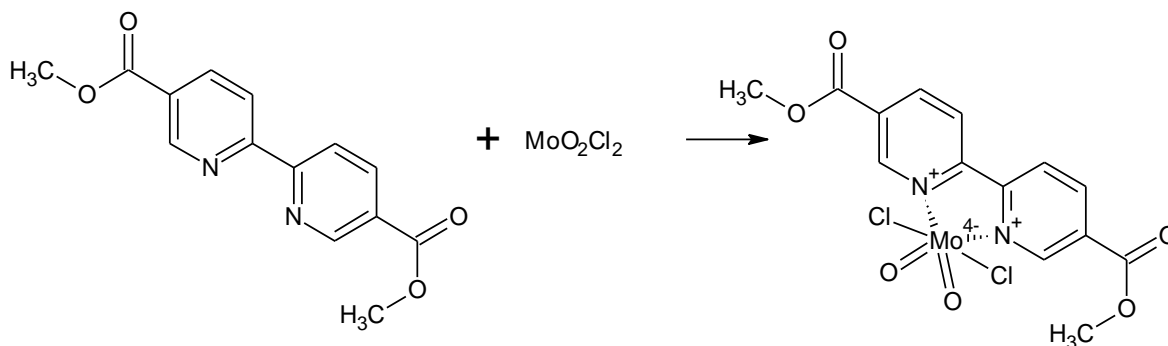
d



e

- Preparación del 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina-(MoO₂Cl₂) (2)

Figura 7. Síntesis del complejo 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina- (MoO₂Cl₂)



Al precipitado en solución obtenido en el paso anterior se le agregó diclorometano (CH₂Cl₂) y 0.1525 g de dioxocloromolibdeno (MoO₂Cl₂) (7.67×10^{-4} mol), los cuales se hicieron reaccionar mediante agitación constante (500 rpm) durante 3 horas, en atmósfera de nitrógeno (Fig. 8a). Posteriormente, se le añadieron 30 mL de éter etílico, dejándolo en reposo por 2 días. Finalmente, se observó la formación de un sólido de color verde (Fig. 8b) con un rendimiento del 58%.

Figura 8. Obtención de (2)



a

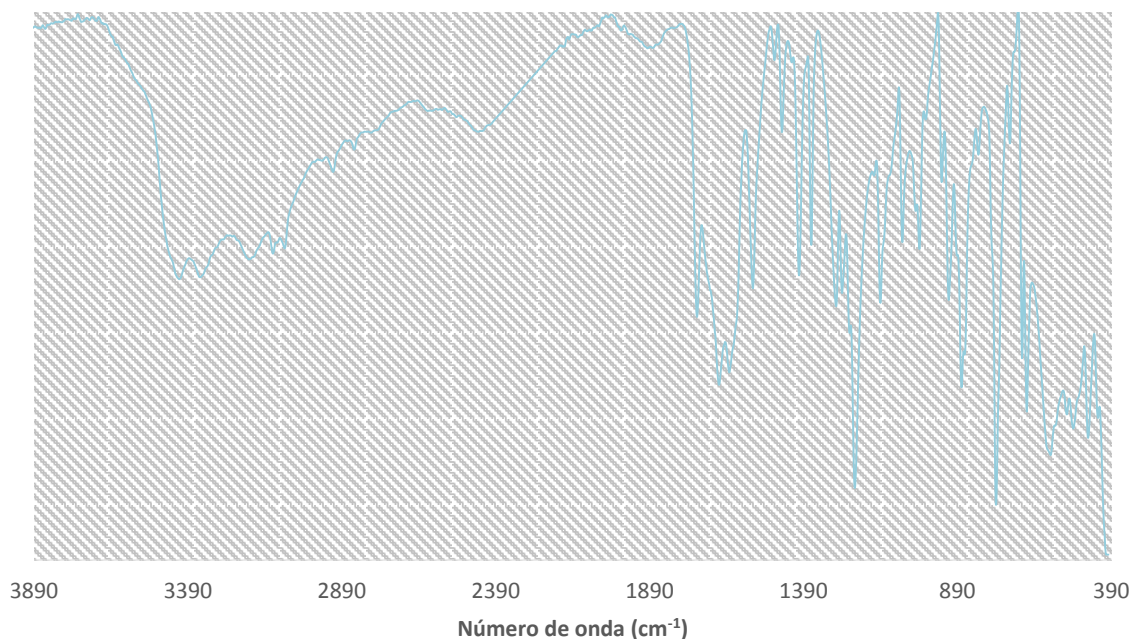
b

5.1.2 Caracterización por espectroscopia IR (KBr) y RMN ^{13}C .

Para identificar la sustancia sintetizada se caracterizó utilizando las técnicas espectroscópicas por IR (las especificaciones del equipo se encuentra en la sección 2.2.2) y RMN ^{13}C , los cuales verificaron la presencia de las bandas fundamentales de vibración en el IR y debido a la anisotropía magnética generada por la nube π , la aparición de las señales de los carbonos a campo bajo, en una zona del espectro comprendida entre 130-190ppm, en el espectro RMN ^{13}C .

El espectro IR (KBr- 32 scans) se muestra en la figura 9, y se puede observar en la tabla 1, las vibraciones fundamentales correspondientes a este complejo, que verifican la existencia del compuesto sintetizado.

Figura 9. Espectro IR (KBr- 32 scans) del complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO_2Cl_2)



También, se utilizó la técnica de RMN ^{13}C CP-MAS de sólidos para la caracterización de los carbonos en los compuestos preparados. En el espectro ^{13}C CP-MAS del ácido 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (figura 10), se pueden observar cinco señales que corresponden a los seis carbonos presentes en el

compuesto, la explicación a este fenómeno se da porque los carbonos 1 y 5 se encuentran adyacentes al nitrógeno, por lo que se presenta un acoplamiento con el heteronúcleo.

Tabla 1. Bandas fundamentales de vibración en el IR para el 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO₂Cl₂)

Tipo de vibración	4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipiridina- (MoO ₂ Cl ₂) (cm ⁻¹)
Estiramiento C-H del anillo	3113
Deformación C-H del anillo	3100
Estiramiento CH ₃	2966
Estiramiento C=O	1727
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1591 1557
Estiramiento C-O	1465 1291
Vibración C-H fuera del plano	1124 1063 1007
Estiramiento asimétrico MoO ₂	950
Estiramiento simétrico MoO ₂	917

Tabla 2. Desplazamiento químico del 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO₂Cl₂)

Desplazamiento químico, δ (ppm)	Complejo sintetizado
150	C ₁ , C _{1'}
125	C ₂ , C _{2'}
150	C ₃ , C _{3'}
125	C ₄ , C _{4'}
138	C ₅ , C _{5'}
165	C ₆ , C _{6'}

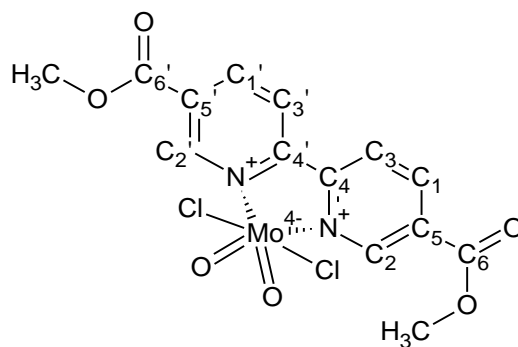
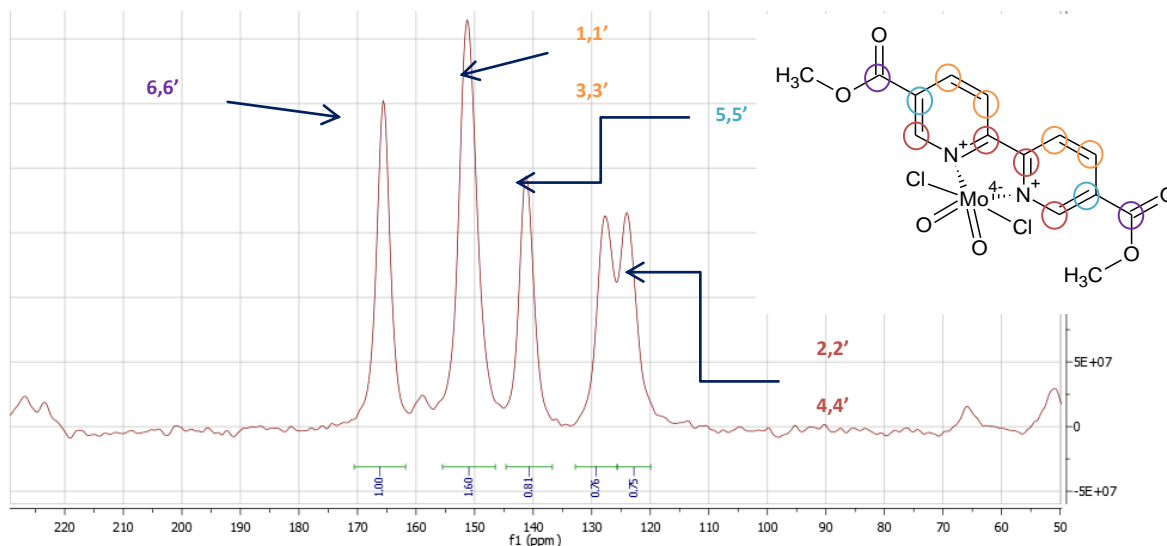


Figura 10. Espectro RMN ^{13}C (CP-MAS) del complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbometoxi-(MoO_2Cl_2)



5.2 Anclaje a TiO_2 del ligando 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina-(MoO_2Cl_2), asistido por reacción de sililación.

Muchos óxidos han sido utilizados como soportes de moléculas catalíticamente activas, los cuales inmovilizan los sitios activos, y a través de la función hidroxilo superficial es posible unir ligandos o complejos organometálicos ^[60].

Sin embargo, existe una preferencia para el uso de complejos anclados sobre TiO_2 , ya que es estable químicamente, no presenta toxicidad, y es de costo relativamente bajo, además de eso, presenta una longitud de onda de absorción de 365 nm, que lo torna atractivo para aplicaciones diversas como en el mejoramiento del brillo, opacidad y blancura en la industria de las tintas ^[61].

En el CICAT se ha usado el TiO_2 para anclar catalizadores homogéneos como porfirinas, ftalocianinas y complejos dioxo molibdeno, con el objetivo de realizar oxidaciones selectivas foto-estimuladas, aprovechando el papel de semiconductor del TiO_2 .

En el presente trabajo, se realizó el anclaje utilizando BTSU (Bistrimeilsililurea) el cual involucra una reacción entre el hidroxilo trimetilsililado del ligando deseado, con los grupos $-\text{OH}$ presentes en la superficie del TiO_2 (degusa-P25).

Para lograr el anclaje, se realizó la siguiente ruta en tres pasos.

5.2.1 Síntesis del complejo 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina- $(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)$ anclado a TiO_2

- Síntesis del 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina (3)

En un balón fondo redondo, se dispersaron 0.120 g del ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina en 40 mL de benceno. A la anterior suspensión se le añadieron 0.102 g de BTSU (agente sililante: bistrimetilsililurea) y se dejaron reaccionar por 4 horas a temperatura ambiente. Después, se filtró la mezcla y se evaporó el exceso de disolvente en vacío, obteniéndose un sólido de color blanco.

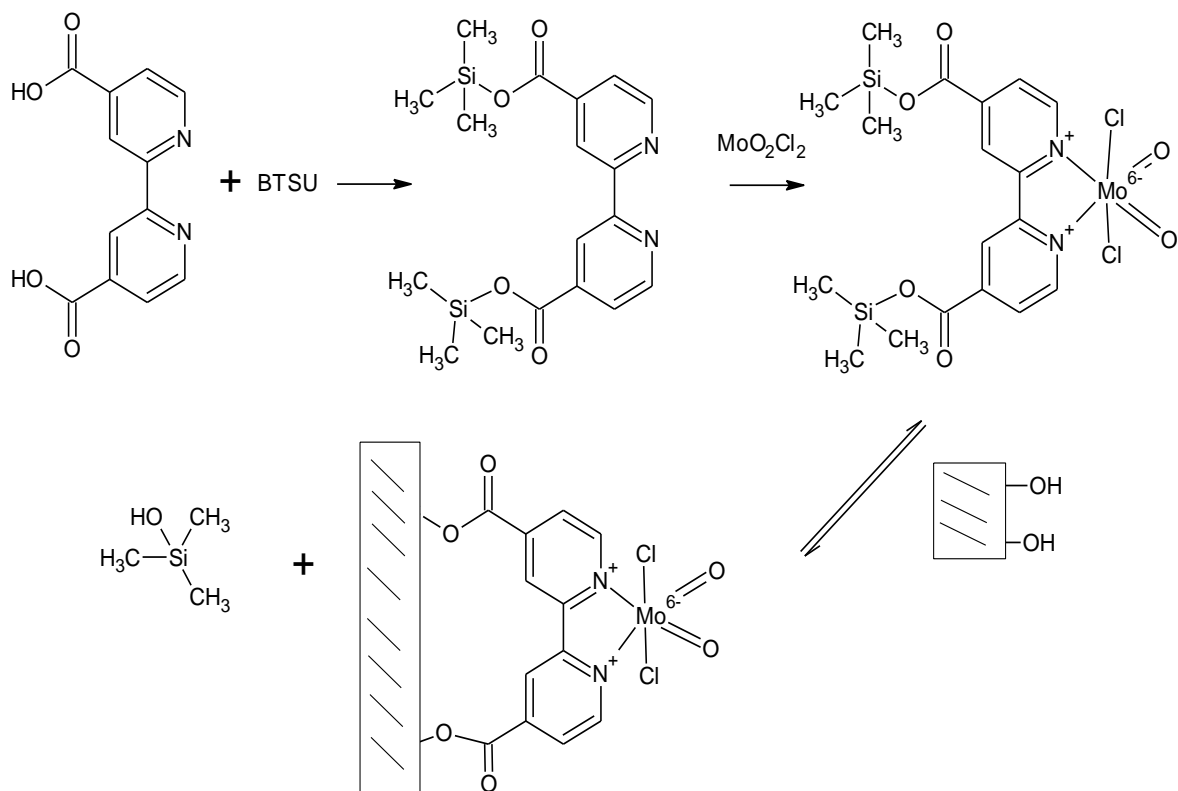
- Síntesis del dicarbotrimetilsilil-2,2'-bipiridina- MoO_2Cl_2 (4)

A una disolución de 40 mL que contenía 0,5 mmol de (3), se adicionó una suspensión de benceno (30 mL) que contenía 0.5 mmol de MoO_2Cl_2 . La anterior mezcla se dejó reaccionar por 4 horas a temperatura ambiente, observándose la formación de una disolución transparente. Al final del proceso, se evaporó el disolvente al vacío, formándose un sólido de color blanco.

- Síntesis del complejo anclado a TiO_2 (5)

A una solución de 0.294 g de (4) en 30 mL de benceno, se adicionó 1 g de TiO_2 (degussa P-25, previamente deshidratado por 48 horas), y se dejó reaccionar por 12 horas (agitación constante por 400 rpm). Finalmente, se filtró la disolución y se lavó el sólido resultante con benceno (4 veces x 30 mL). El esquema de reacción de las etapas anteriores para la obtención del complejo anclado se muestra en la figura 11.

Figura 11. Síntesis del complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato (MoO_2Cl_2) en TiO_2



5.2.2 Caracterización por IR, RAMAN y UV-Vis (reflectancia difusa)

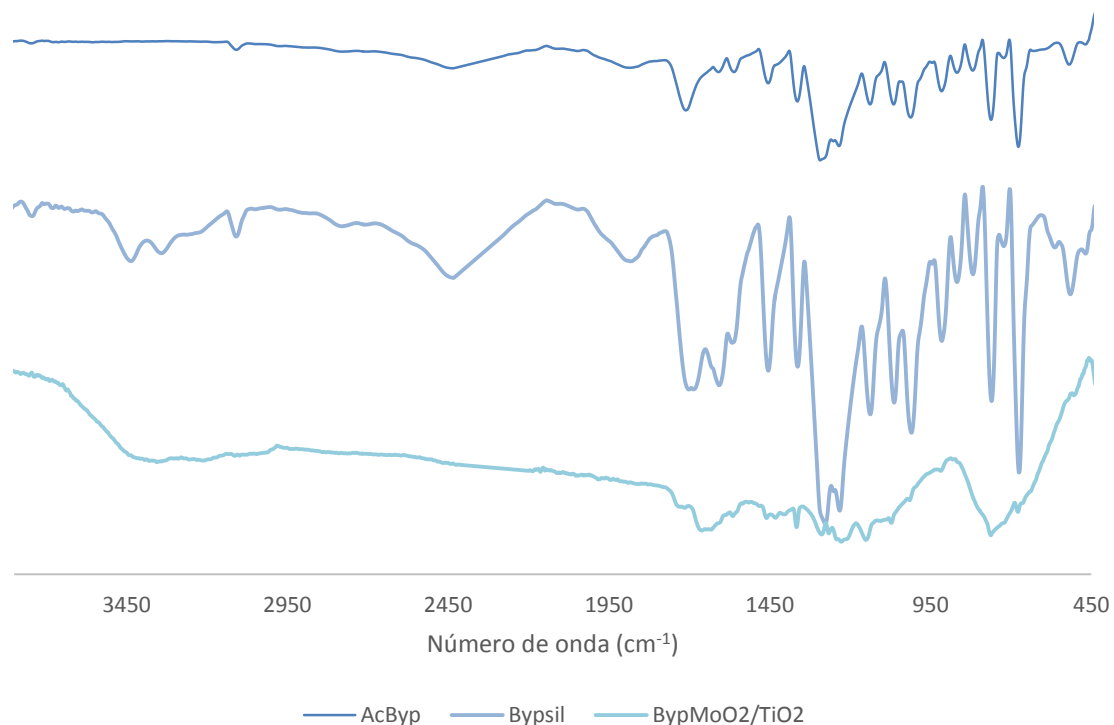
Para verificar la presencia del complejo anclado en el TiO_2 , se realizó la caracterización utilizando espectroscopia IR, raman, y UV-Vis de reflectancia difusa. Las especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de todos los catalizadores se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de los catalizadores dioxo-Mo.

Análisis	Especificación del equipo
IR	Espectrómetro infrarrojo Bruker Tensor 27 con celda Platinum ATR
Raman	Microscopio confocal Raman (LabRAM HR Evolution Horiba Scientific, objetivo 10X, tiempo de integración: 2s y 10 acumulaciones)
UV-Vis Reflectancia difusa	Espectrómetro UV-Vis RD (shimadzu UV 2401 PC)
RMN ¹³ C (CP-Mas)	Espectrómetro RMN Bruker Advance 400 MHz. Frecuencia de resonancia de 101,6 MHz para ¹³ C
DRX	difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci
Adsorción-desorción N ₂	Micromeritics 3Flex

Los espectros IR (KBr-32 scans) del ácido 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina, del compuesto (3) y del complejo final (5), se muestran en la figura 12. Se puede observar el cambio en las bandas del compuesto (3), el compuesto intermedio de la síntesis y el producto final (5); estas diferencias radican principalmente que en el complejo (5) desaparecen las tensiones correspondiente al grupo CH₃ y aparece la banda correspondiente al Ti-O en alrededor de 500 cm⁻¹, verificando el anclaje del complejo a la superficie del TiO₂. Las bandas asociadas a cada vibración en los compuestos mencionados se muestran en la tabla 4.

Figura 12. Espectros IR (KBr-32 scans) de: ácido 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (AcByp); 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina (Bypsil); Complejo 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato (MoO_2Cl_2) anclado a TiO_2 ($\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$).

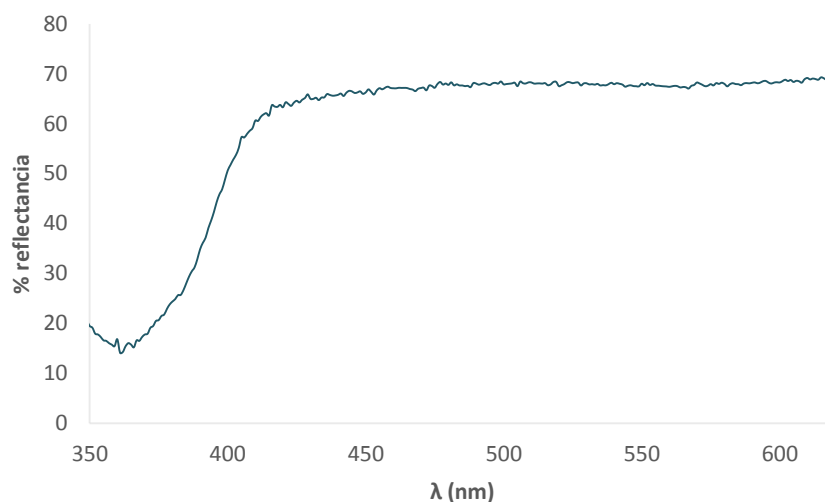


Como parte de la caracterización del catalizador se obtuvo el espectro de reflectancia difusa UV-Visible del sólido. La figura 13 muestra el espectro correspondiente al complejo anclado (5), donde se puede apreciar que se exhibe una banda alrededor de 360 nm, que se atribuye a la transición por transferencia de carga ligando-metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$).

Tabla 4. Vibraciones de la sustancia precursora, intermedio (3) y producto final (5)

Tipo de vibración	Ácido 4,4'- dicarbometoxi-2,2'- bipiridina (cm⁻¹)	4,4-dicarbotrimetilsilil- 2,2'-bipiridina (cm⁻¹)	MoO₂Cl₂ -2,2- bipiridina-4,4- dicarboxilato/TiO₂ (cm⁻¹)
Estiramiento C=O	1727	1707	1730
Estiramiento C-O	1465 1291	1460 1303	1395
Deformación C-H del anillo	-----	-----	-----
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1591 1557	1603 1554	1600 1530
Estiramiento C-H del anillo	3113	3104	3100
Vibración C-H fuera del plano	1124 1063 1007	1137 1071 1013	1130 1000 1007
Estiramiento CH₃	2966	2961	-----
Vibración Si(CH₃)₃	----	1250 854 767	-----
Vibración Si-O-C	-----	1110	-----
MoO₂ Simétrico y asimétrico			940 y 915
Vibración Ti-O	-----	-----	500

Figura 13. Espectro reflectancia difusa UV-Vis para el complejo (5) sintetizado.

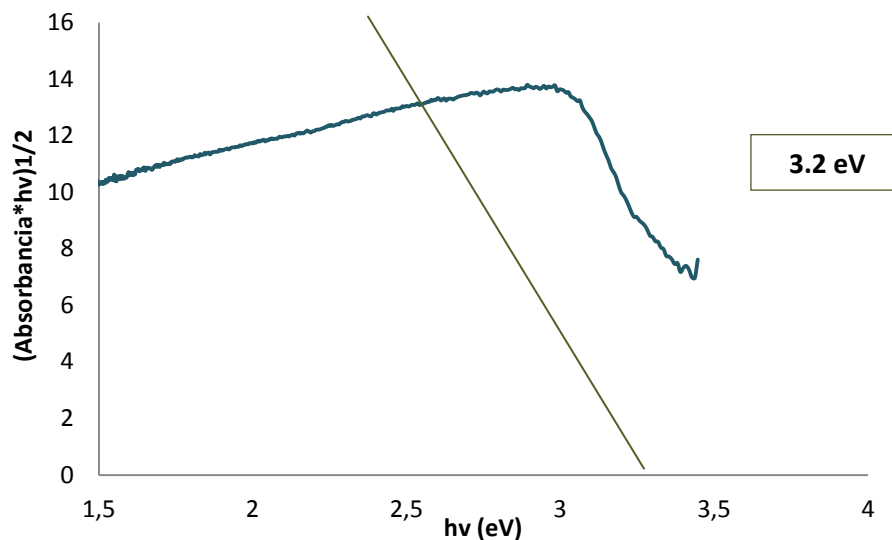


Considerando este espectro, y suponiendo transiciones indirectas, se estimó el valor de energía de banda prohibida a partir de la ecuación (5) ^[17].

$$(ah\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

En (5), $h\nu$ es la energía del fotón, A es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas y E_g es la energía de banda prohibida ^[18]. El valor estimado del ancho de banda prohibida se obtuvo por extrapolación de una región estrecha aparentemente lineal, cuando a se hace cero, $E_g=h\nu$ (ver figura 14). El valor obtenido fue de 3.20 eV.

Figura 14. $(\text{Absorbancia} \cdot h\nu)^{1/2}$ Vs. $h\nu$, para la determinación del ancho de la banda prohibida en el complejo (5). Se observa la extrapolación lineal, cuando el valor del eje vertical se hace cero y el cual corresponde al ancho de la energía de la banda prohibida.



La concentración del complejo 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina- $(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)$ anclado a la superficie por este método, fue determinado por TGA estimando un valor de 0.15 mmol/g de catalizador.

5.3 Anclaje a TiO_2 del ácido molíbdico.

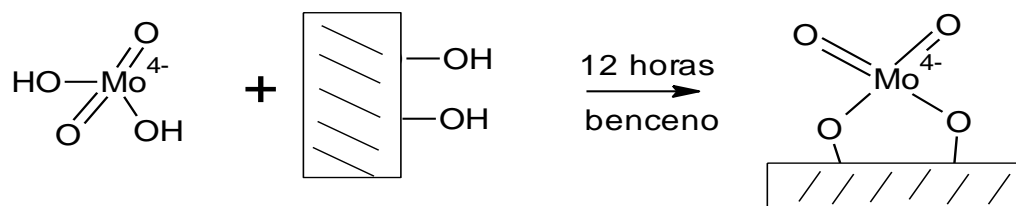
Con el objetivo de estudiar el efecto del ligando biperídínico en la transferencia electrónica desde el TiO_2 hacia el centro de Mo, se decidió preparar el anclaje del molibdeno, usando el ácido molíbdico (H_2MoO_4), el cual al presentar dos hidroxilos que pueden permitir el anclaje a la superficie del TiO_2 , y adicionalmente el uso de la sal heptamolibdato de amonio tetra hidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ para soportar el MoO_3 mediante su impregnación (y posterior calcinación) a TiO_2 .

5.3.1 Síntesis del ácido molíbdico anclado a TiO_2 (6)

A una solución de 0.294 g de ácido molíbdico en 30 mL de benceno, se adicionó 1 g de TiO_2 (degussa P-25, previamente deshidratado por 48 horas), y se dejó reaccionar por 12 horas (agitación constante por 400 rpm). Finalmente, se filtró la

disolución y se lavó el sólido resultante con benceno (4 x30 mL). El posible esquema de anclaje el ácido se muestra en la figura 15.

Figura 15. Esquema de reacción para la obtención de ácido molíbdico anclado a TiO_2 (estructura hipotética)



5.3.2 Caracterización por IR-KBr, espectroscopia Raman, y UV-Vis reflectancia difusa.

La caracterización del compuesto anclado fue realizada por IR-ATR y espectroscopia Raman para la identificación de las bandas fundamentales de vibración, y UV-Vis (reflectancia difusa) para estimar el BAND-GAP del sólido.

En la figura 16 se observa el espectro IR (KBr- 32 scans) del compuesto sintetizado (6), así como el de los precursores: TiO_2 (degussa-P25) y ácido molíbdico. De igual manera, en la tabla 5 se observan las bandas fundamentales de vibración asociada a (6) así como de los precursores.

Figura 16. Espectro IR para el ácido molibdico anclado a TiO₂ (AcMo/TiO₂), TiO₂ degussa P-25 y del ácido molibdico (AcMo).

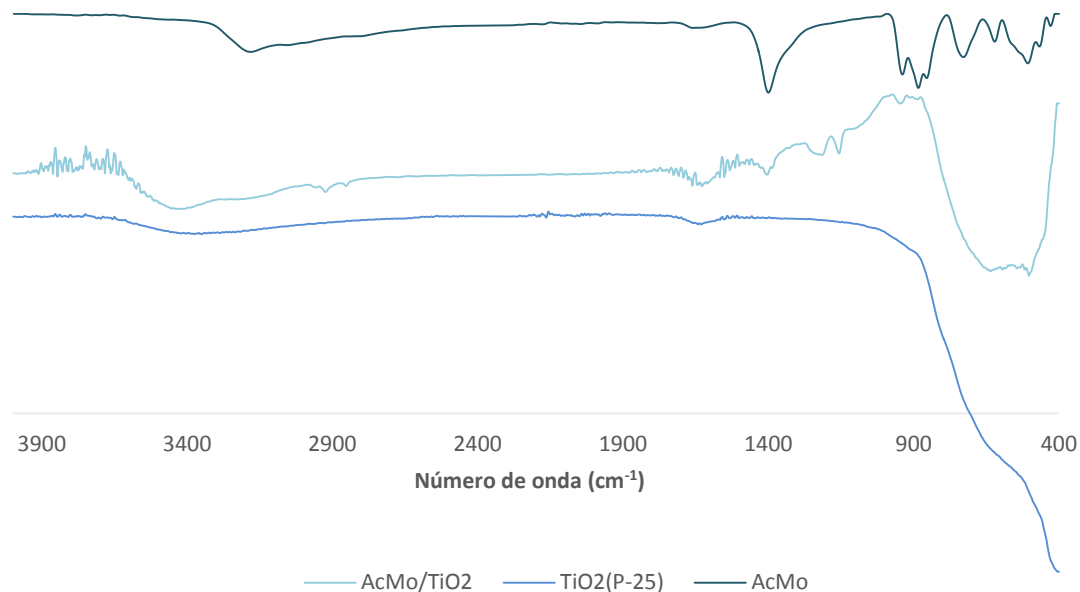


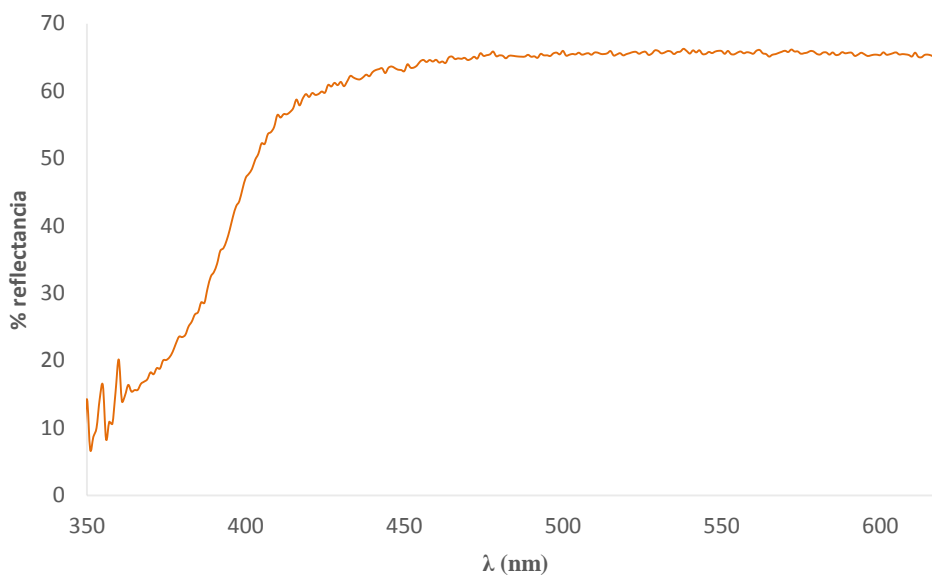
Tabla 5. Vibraciones fundamentales del compuesto (6) y sus precursores

Tipo de vibración	TiO ₂ (degussa-P25) (cm ⁻¹)	H ₂ MoO ₄ (cm ⁻¹)	Ácido molibdico/TiO ₂ (cm ⁻¹)
Ti-O	500 600	-----	500 600
OH(H₂O)	1620-1630 3100-3600	1660-1770	1620-1630 3100-3600
MoO₂ Simétrico	-----	883	895
MoO₂ Asimétrico	-----	939	941
Mo-O	-----	721	-----

Finalmente, el espectro UV-Vis (reflectancia difusa) se muestra en la figura 17 y a partir de este se puede realizar (siguiendo el mismo procedimiento del complejo 5)

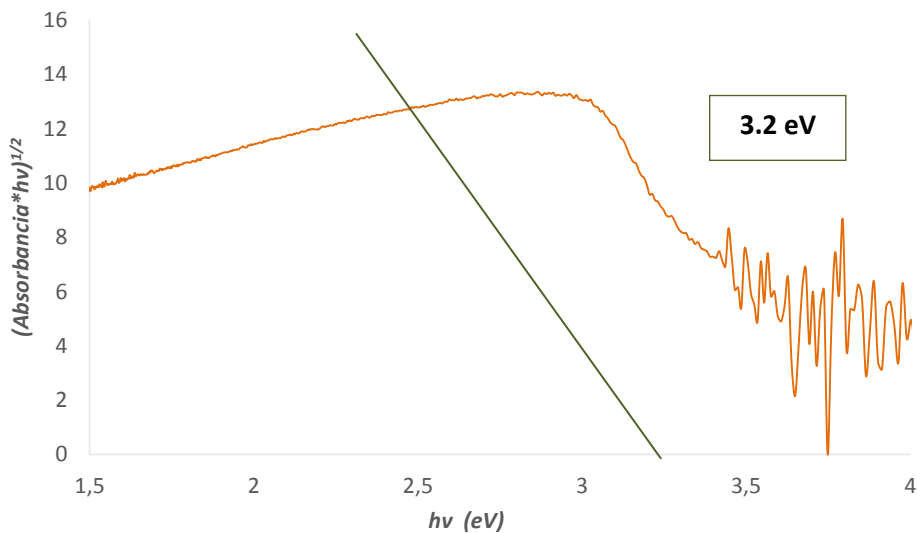
el cálculo para el ancho de la banda prohibida para el compuesto sintetizado. Se puede observar una banda alrededor de 360 nm.

Figura 17. Espectro reflectancia difusa UV-Vis para el compuesto (6) sintetizado.



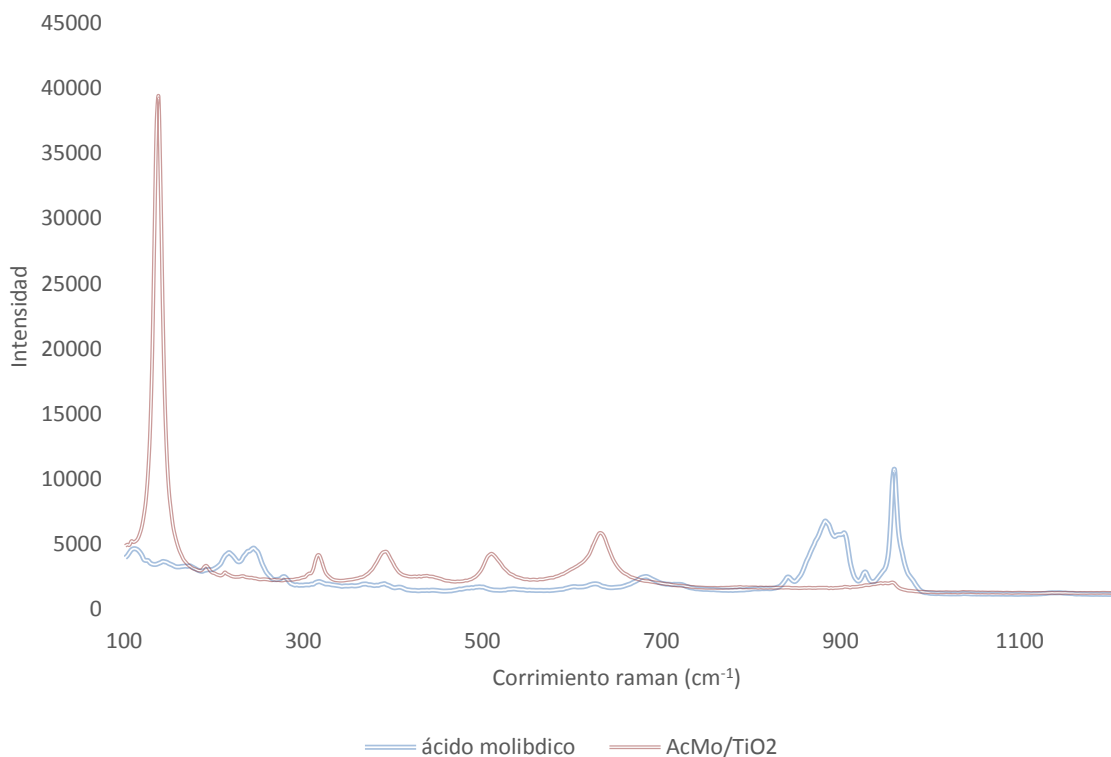
Se observa en la figura 18 la extrapolación lineal para la determinación del band-gap del compuesto sintetizado, el cual tuvo un valor aproximado de 3.20 eV.

Figura 18. $(\text{Absorbancia} \cdot h\nu)^{1/2}$ Vs. $h\nu$, para la determinación del ancho de la banda prohibida en el complejo (6). Se observa la extrapolación lineal, cuando el valor del eje vertical se hace cero y el cual corresponde al ancho de la energía de la banda prohibida.



Finalmente, en la figura 19 se encuentra el espectro RAMAN ($\lambda=473$ nm, potencia de 500 mW) donde se visualiza las fases correspondientes al ácido molibídico y al ácido molibídico anclado al TiO_2 . El espectro RAMAN del ácido molibídico muestra las señales típicas en 958 cm^{-1} (Mo=O), 908 y 889 cm^{-1} (Mo-O-Mo estiramiento asimétrico), 689 cm^{-1} (Mo-O-Mo estiramiento simétrico), y 249 cm^{-1} (deformación Mo-O-Mo). Por otro lado, el espectro RAMAN del ácido molibídico anclado en TiO_2 evidencia las señales típicas de la fase anatasa del TiO_2 en 136 cm^{-1} (E_g), 322 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} (A_{1g} , B_{1g}), 639 cm^{-1} (E_g), y una pequeña señal alrededor de 962 cm^{-1} correspondiente al estiramiento Mo=O, que verifican la presencia del ácido molibídico sobre el TiO_2 .

Figura 19. Espectro RAMAN del ácido molibídico y ácido molibídico anclado al TiO_2 (AcMo/ TiO_2)



5.4 Anclaje del MoO₃ a TiO₂ utilizando el método de impregnación a humedad incipiente.

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte ^[62]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve periodo de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser demorado por la presencia del aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

Este procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes promotores de manera de variar sus propiedades catalíticas finales. El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del agente promotor.

Ahora, los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son ^[63]:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.
- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación para evitar procesos de transformación secundarios.
- Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que los mismos pueden modificar el estado superficial del soporte (tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto, y condiciones del medio).
- Presencia de especies venenosas para el catalizador: otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante es evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para el catalizador (especies ácidas para el caso de MoO₃), y que los aniones que acompañan el proceso sean fácilmente eliminables por lavado o calcinación.

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que, al emplearse pequeñas cantidades de soporte se

necesitaría un volumen impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia se obtendría una distribución heterogénea del precursor y el método resultaría casi impracticable.

Por lo anterior, se escogió la metodología que se menciona a continuación para el anclaje de MoO₃ a TiO₂.

5.4.1 Síntesis del MoO₃ anclado a TiO₂ (P-25) (7)

El MoO₃ y paramolibdatos son compuestos altamente importantes en catálisis, ambos como catalizadores o precursores catalíticos. Por otro lado, los molibdenos soportados son los mayores componentes catalíticos en procesos de hidrotratamiento de aceite crudo (hidrodesulfuración, hidrogenación, entre otros) además, el MoO₃ soportado en TiO₂ es un catalizador selectivo en foto-oxidación y activo para la reducción selectiva catalítica de NO_x con NH₃, y en general, los óxidos de molibdeno son activos en reacciones oxidativas acopladas, y junto con el grupo VIa son usados en catalizadores selectivos para la oxidación [64].

La metodología para la preparación de este catalizador se basó en el procedimiento reportado por *Chary et. Al* [66], para ello se pesó 0.8770 g de TiO₂ (P-25) y se le agregó gota a gota agua, mientras se agitaba, hasta que el sólido adquirió una consistencia de pasta, lo cual indicaría que los poros del soporte han sido llenados con el solvente. Se obtuvo así el volumen de solución necesario (2,3 mL) para mojar completamente el soporte, a partir del cual se calculó la relación volumen de solución (V_o)/ peso de soporte (W_o), denominado volumen de mojado (V_m= 2.62 mL/g).

Posteriormente, se pesó la masa de soporte (W) que se quería impregnar (2.1077 g) y se determinó el volumen de solución impregnante a emplear mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{W V_o}{W_o} = W \cdot V_m = 5.52 \text{ mL de precursor}$$

En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte (C_p=70%), se determinó la masa del precursor mediante la siguiente ecuación:

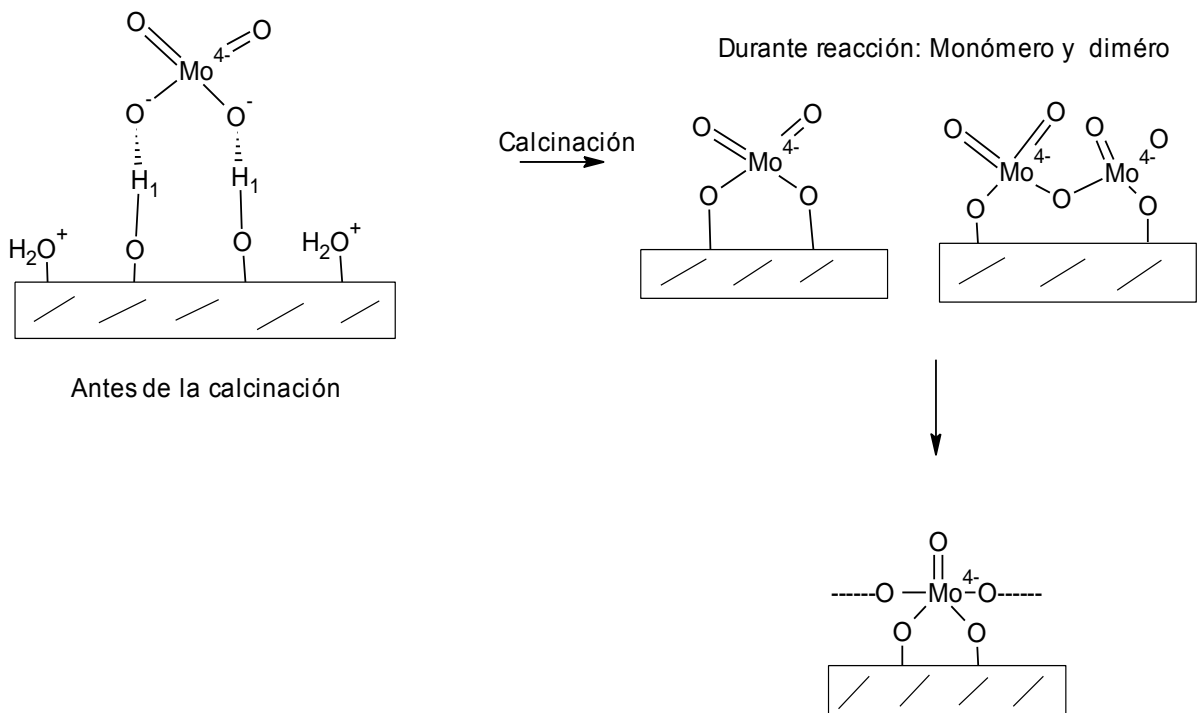
$$W_p = W \cdot \frac{C_p}{100} = \frac{2.1077g(70)}{100} = 1.4754 \text{ g}$$

Finalmente se preparó la solución del precursor (heptamolibdato de amonio) de concentración C (g/mL) dada por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{W_p}{V} = \frac{1.4754g}{5.52 \text{ mL}} = 0.2673 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

La anterior solución fue agregada gota a gota sobre la masa del soporte. Y finalmente, fue secado por 16 horas a 383 K, y calcinado en aire a 773 K durante 6 horas. Un esquema del óxido formado se indica en la figura 20.

Figura 20. Esquema de formación de MoO₃ anclado a TiO₂.



FUENTE: RAMIS, G.; BUS, G.; LORENZELL. Modificado por el autor

5.4.2 Caracterización por espectroscopia IR (KBr), UV-Vis (reflectancia difusa), Raman, y DRX

El espectro IR (32 scans) se observa en la figura 21, presentando las bandas fundamentales de vibración, las cuales se indican y comparan con los precursores en la tabla 6.

Como parte de la caracterización, se realizó la toma del espectro raman ($\lambda=473$ nm, potencia de 500 mW) identificándose las bandas características de vibración asociadas al compuesto sintetizado, las cuales también se muestran en la tabla 7. Finalmente, en la figura 23, se muestra el difractograma de RX del cual se encontraron las fases de TiO_2 (rutilo y anatasa) así como de MoO_3 (molibdita).

Figura 21. Espectro IR del $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, y de sus precursores

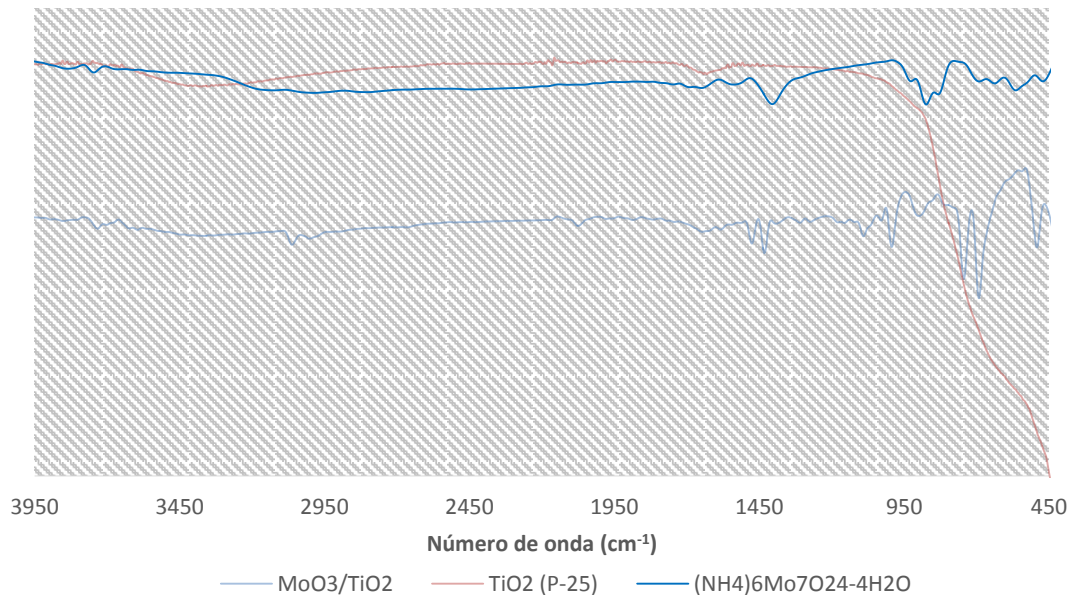


Tabla 6. Vibraciones de los precursores y del compuesto (7)

Tipo de vibración	TiO ₂ (degussa-P25) (cm ⁻¹)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O (cm ⁻¹)	MoO ₃ /TiO ₂ (cm ⁻¹)
Ti-O	500 600	-----	500 600
OH	1620-1630 3100-3600	1660-1770	1620-1630 3100-3600
MoO₂ Simétrico	-----	867	754 y 697
MoO₂ Asimétrico	-----	831	890
Mo-O	-----	902	1000-1200
N-H	-----	1651 1402	-----

Figura 22. Espectro raman del MoO₃/TiO₂ y del TiO₂

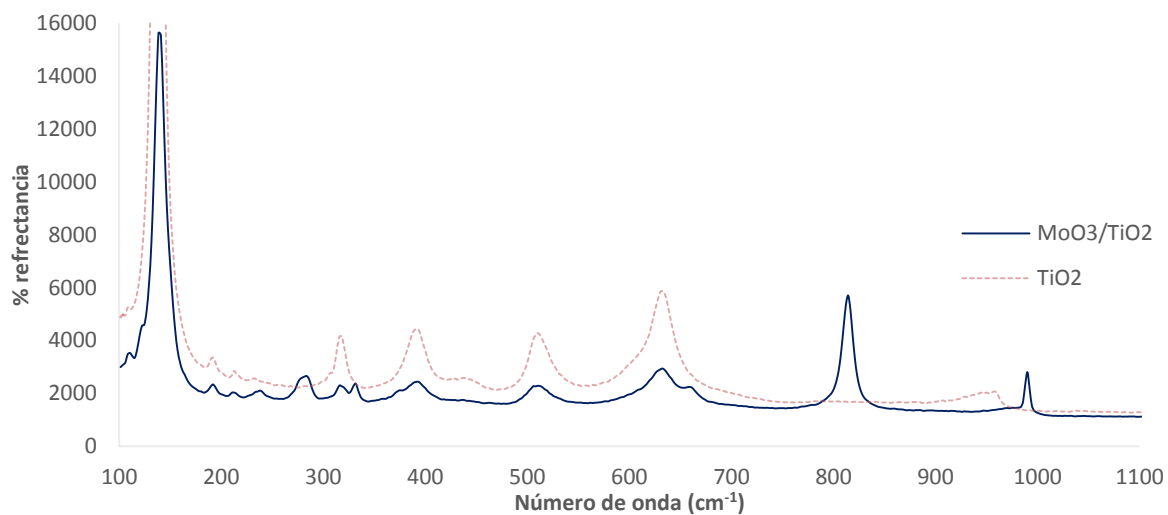
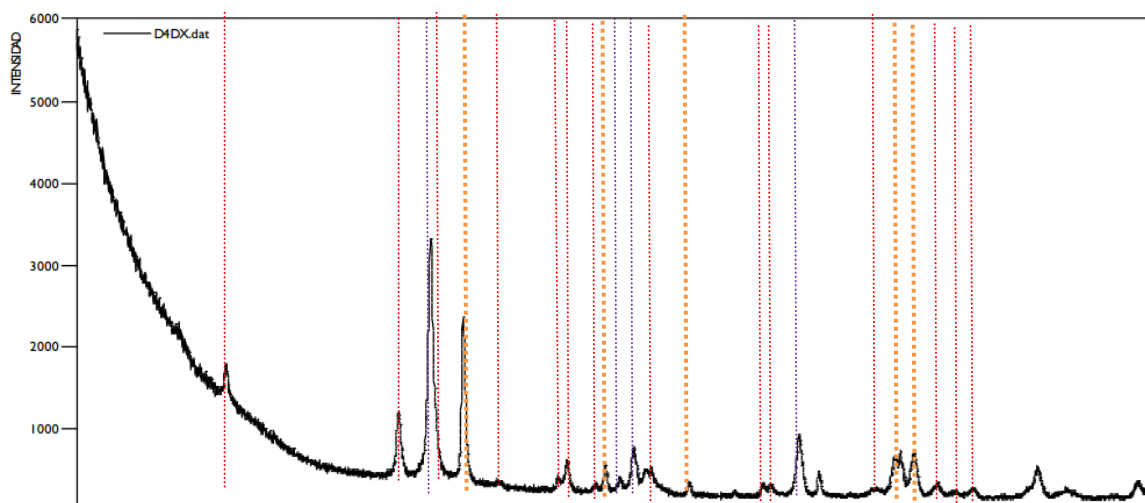


Tabla 7. Vibraciones del catalizador (7)

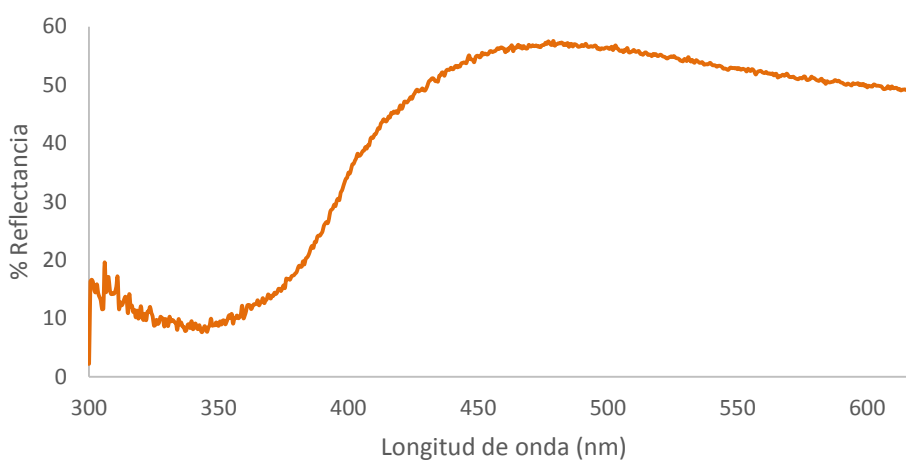
Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Modo de vibración
114	Eg	Ti-O
125	B3g	
157	Ag, B1g	Asociado a las siguientes vibraciones:
663	B2g, B3g	
195	B2g	Mo=O (simétrica)
217	Ag	Mo-O-Mo
244	B3g	
289	B2g, B3g	Mo=O (enlace terminal)
335	B1g, Ag	
336	Ag	Vibración de MoO ₂
469	Ag, B1g	
993	Ag, B1g	
816	Ag, B1g	

Figura 23. Perfil de DRX para el catalizador MoO₃/TiO₂. En línea roja se indica la fase correspondiente a la molibdita, mientras que en morada y naranja la fase anatasa y rutilo respectivamente del TiO₂.



El espectro UV-Vis (reflectancia difusa) se muestra en la figura 24 y a partir de este se puede realizar (siguiendo el mismo procedimiento del complejo 5) el cálculo para el ancho de la banda prohibida para el compuesto sintetizado. Se puede observar una banda alrededor de 360 nm, y extrapolando de la misma manera del complejo 5, se puede estimar un band-gap de 3.20 eV.

Figura 24. Espectro UV-Vis (reflectancia difusa) del catalizador MoO₃/TiO₂



Finalmente, las propiedades texturales y la cantidad de molibdeno por gramo de catalizador se evaluaron obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 8 (las isotermas de adsorción-desorción se indican en los anexos).

Tabla 8. Rendimiento, propiedades texturales y mmolMo/ g catalizador para cada catalizador sintetizado.

Catalizador	%rendimiento	Propiedades texturales			mmol Mo/ gcatalizador (*)
		Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	
<i>BypMoO₂/TiO₂</i>	57	43,1	0,005383	298,500	0.150
<i>AcMo/TiO₂</i>	68	25,5	0,004943	336,856	0.125
<i>MoO₃/TiO₂</i>	64	22,8	0,002930	329,101	0.516

(*) Porcentaje de molibdeno obtenido por espectrometría de Absorción atómica y TGA (ver Anexos)

Se puede observar que el catalizador que tiene mayor área superficial es el que tiene el ligando bipyridinico, mientras que para los otros, en donde el Molibdeno está anclado directamente a la superficie del TiO₂ este parámetro es bastante cercano. Sin embargo, la mmol de Mo/ g de catalizador se encuentran en menor relación para el BypMoO₂/TiO₂, al igual que para el AcMo/TiO₂, mientras que para el MoO₃/ TiO₂ la cantidad es casi 4 veces mayor que para los anteriores. Esto se asocia directamente con las cantidades utilizadas para la preparación de estos, y refleja la cantidad de sitios activos presentes en el material.

6. Flujo fotónico

En este capítulo se describirán las principales características del flujo fotónico, y su determinación experimental. Se hace un recorrido sobre algunos aspectos de la actinometría química y la diferencia con la actinometría física, y se fundamenta a cerca de la relación entre flujo fotónico y rendimiento cuántico.

También se presenta la evidencia experimental de los ensayos realizados para la determinación de la cantidad de fotones por unidad de tiempo y unidad de volumen para cada lámpara utilizada (cuyo valor de potencia variaba). Finalmente, se presenta una comparación con las dos lámparas utilizadas.

6.1 DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTÓNICO DE LAS LÁMPARAS CON VOLTAJE DE OPERACIÓN 280 V Y 375 V.

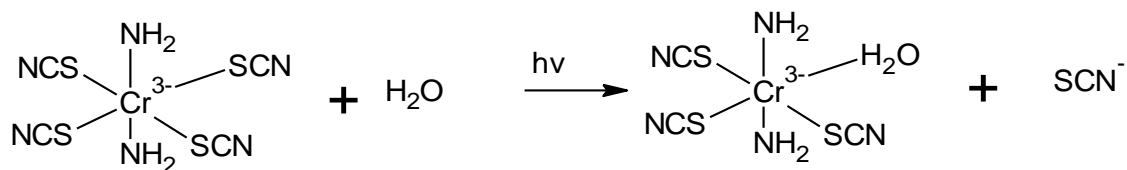
El flujo fotónico es la cantidad de fotones por unidad de volumen y unidad de tiempo, y para su cuantificación se usa generalmente la técnica de actinometría química ^[67]. La actinometría química, en la práctica, se considera como la herramienta que permite determinar la cantidad total de luz absorbida durante un proceso fotoquímico, por lo que permite estimar la cantidad de fotones incidentes de la lámpara.

Los actinómetros pueden ser químicos o físicos y su selección depende de muchos factores, pero se puede señalar en el caso de actinómetros físicos, involucran métodos más elaborados con respecto a los actinómetros químicos, razón por la cual se prefieren estos últimos ^[67-68].

El actinómetro ideal se fundamenta en ciertos factores como la disponibilidad, la aplicabilidad en un amplio rango de longitudes de onda, con resultados que sean reproducibles, y un cambio químico, el cual debe ser de fácil seguimiento.

Para el presente proyecto, se seleccionó como actinómetro la sal de Reinecke (la cual permite estimar los fotones en el rango de 350-750 nm) ^[69] $K [Cr (NH_3)_2(NCS)_4]$, la cual en presencia de luz (en solución acuosa) permite la salida de un grupo isotiocianato y la entrada de agua a la esfera de coordinación (reacción de acuación). La reacción se muestra en el la figura 25.

Figura 25. Reacción del actinómetro químico utilizado. Se observa la liberación de ion isotiocianato, el cual posteriormente se cuantifica.



La velocidad de generación de los iones se puede determinar midiendo su absorbancia a 432 nm, después de formar un complejo de color rojo con la sal: Fe (NO₃)₃ · 9H₂O en HClO₄ (reactivo de hierro).

Experimentalmente, el tratamiento para la determinación del flujo fotónico es más sencillo que cuantificar el rendimiento cuántico. Este último se puede estimar utilizando las expresiones reportadas por *Mesa, Fiderman y Mueses* ^[70] para reacciones foto-catalíticas heterogéneas.

6.1.1 Determinación del flujo fotónico

La determinación del flujo fotónico, requiere elaborar una curva de calibración para la cuantificación del ion isotiocianato, durante la fotólisis de la sal de Reinecke, y finalmente el tratamiento de datos para indicar el valor experimental del flujo fotónico. A continuación se explica el procedimiento seguido en este proceso.

- **Condiciones operacionales**

- **Curva de calibración**

Se construyó la curva de calibración utilizando el KSCN (97% p/p). Partiendo de una solución 0.1 M de esta sustancia, se prepararon 5 patrones de diferente concentración (ver tabla 9). A partir de cada patrón, se tomó un volumen de la solución (indicado en la tabla 9), luego se le añadió 3 mL del reactivo de hierro y se aforó finalmente a 10,0 mL con agua destilada.

Tabla 9. Volumen para la preparación del complejo coloreado y concentraciones de los patrones a partir de una solución 0.1 M de KSCN: volumen final de 5 mL.

Patrón	Volumen (mL)	[SCN ⁻], M
1	2,00	4,0x10 ⁻⁴
2	2,00	8,0x10 ⁻⁴
3	1,00	8,0x10 ⁻³
4	1,00	1,0x10 ⁻²
5	1,00	2,0x10 ⁻²

Después de añadir el reactivo de hierro se formó un complejo de color rojo, resultante de la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ (Ver figura 26). Luego en cada solución se midió su absorbancia a 432 nm, y se elaboró la curva de calibración mostrada en la figura 27.

Figura 26. Representación de la mezcla entre KSCN y Fe (NO₃)₃·9H₂O para la formación del complejo coloreado (estructura hipotética), así como el espectro UV-Vis para cada patrón en la curva de calibración.

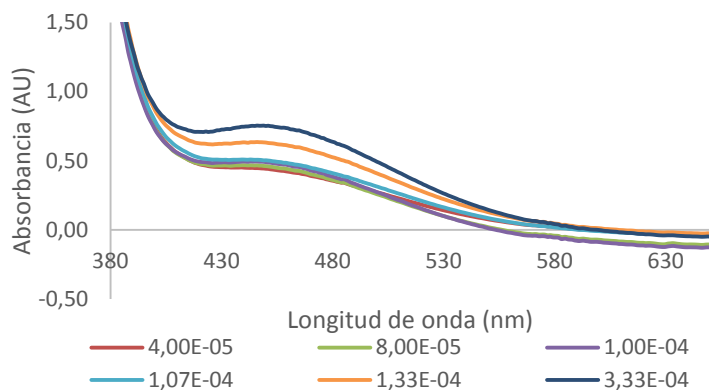
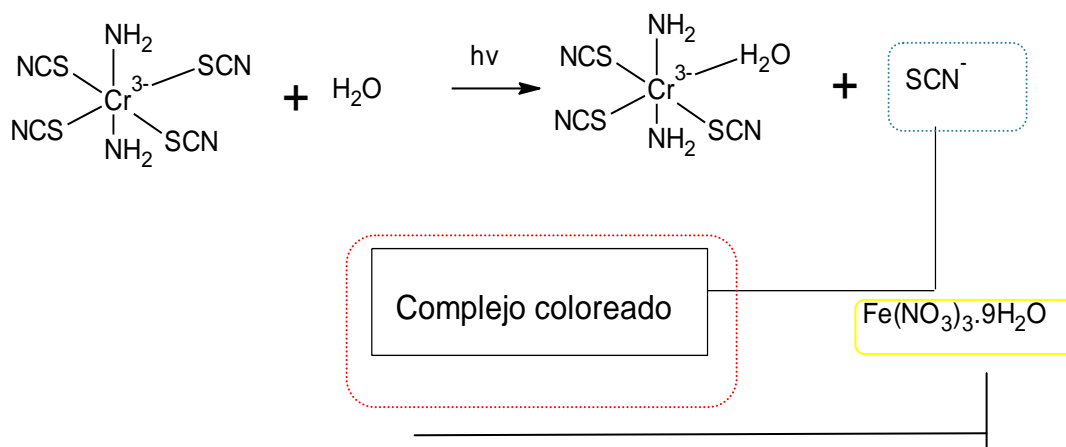
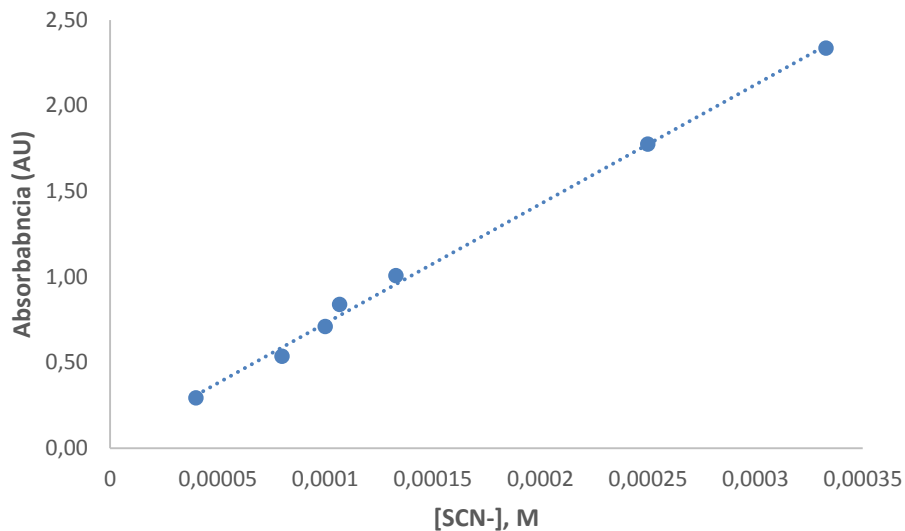


Figura 27. Curva de calibración obtenida para la determinación de la [SCN] a 432 nm por espectroscopia UV-Vis. Ecuación: $A=6968,1 [SCN] +0,0313$, $R^2=0,9968$.



- **Fotólisis**

- **Lámpara con voltaje de operación de 280 V.**

Después de construir la curva de calibración, se realizó la fotólisis utilizando una lámpara de 360 nm (su espectro de emisión se muestra en la figura 28) para determinar la concentración de ion isotiocianato; el montaje experimental usado se muestra en la figura 29.

Figura 28. Espectro de emisión de la lámpara halógena pen-ray, con voltaje 280 V.

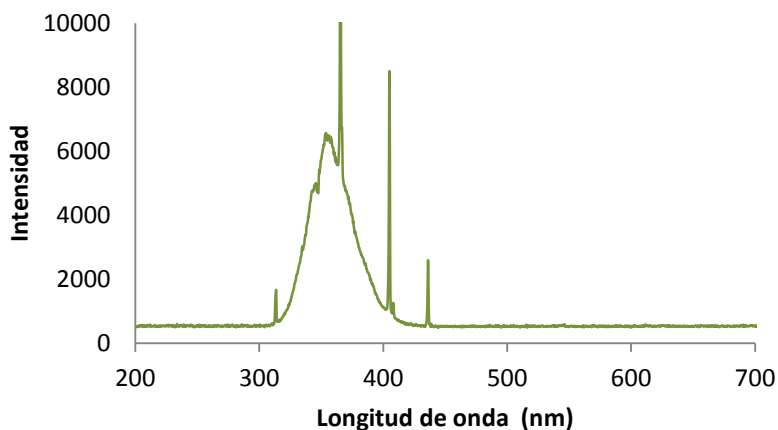
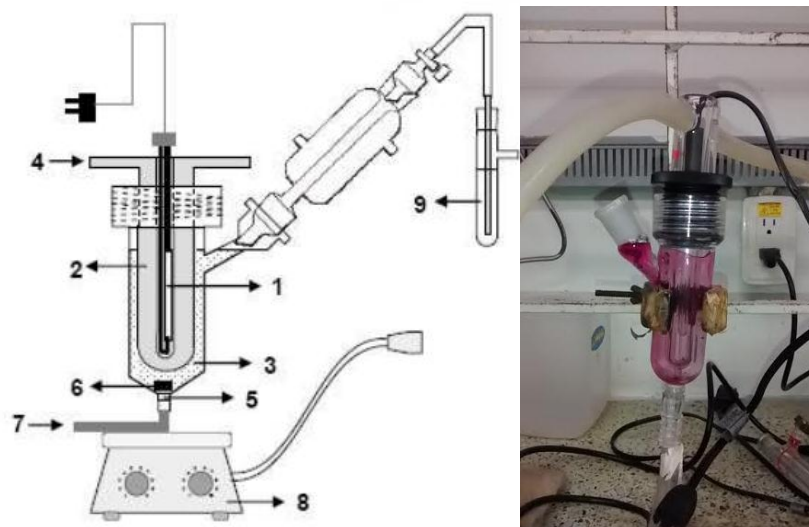
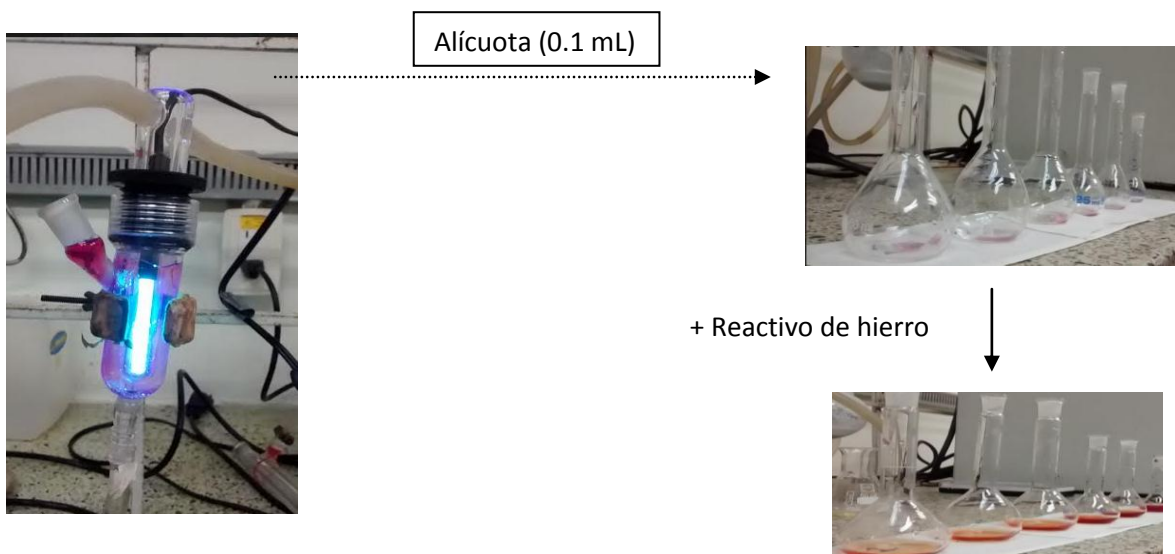


Figura 29. Reactor tipo Batch. 1. Lámpara de inmersión; 2. Filtro químico (no utilizado); 3. Medio de reacción (10 mL de solución 0.1M de $K [Cr (NH_3)_2(NCS)_4]$); 4. Entrada flujo filtro químico; 5. Membrana mesoporosa; 6. Barra de agitación; 7. Entrada de N_2 ; 8. Agitador magnético; 9. Aceite para la verificación del burbujeo.



La irradiación de la solución 0.1 M de la sal $K [Cr (NH_3)_2(NCS)_4]$, se realizó durante 15 minutos; para determinar la concentración de ion isotiocianato se tomó alícuotas de 0.1 mL del medio de reacción (a 0, 1, 2, 4, 7, 11 y 15 minutos) y se le añadió 3 mL del reactivo de hierro, llevando finalmente a 10 mL con agua destilada, y evaluando su absorbancia a 432 nm.

Figura 30. Irradiación, toma de alícuota y formación del complejo coloreado con el reactivo de hierro y el ion isotiocianato.



La velocidad de aparición de Fe^{2+} es el producto de la luz incidente (I_0) el rendimiento cuántico ($\phi_{Fe^{2+}}$) y la fracción de luz absorbida por el compuesto ($f_{Fe^{3+}}$) lo cual matemáticamente se expresa como:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = I_0 \phi_{Fe^{2+}} f_{Fe^{3+}} \quad (5)$$

La fracción de luz absorbida por el compuesto está dado por:

$$f_{Fe^{3+}} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

En la anterior ecuación, I corresponde a la intensidad de luz después de atravesar la muestra. Según la Ley de Lambert-Beer:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \xi b [Fe^{3+}] \quad (7)$$

Donde A es la absorbancia, ξ es la absortividad molar, y b es la longitud del paso de luz. De las ecuaciones (6) y (7) se obtiene:

$$f_{Fe^{3+}} = 1 - 10^{-\xi b [Fe^{3+}]} \quad (8)$$

Y reemplazando en (1), despejando I_0 :

$$I_0 = \frac{1}{\phi_{Fe^{2+}} f_{Fe^{3+}}} \left(\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} \right) = \left(\frac{1}{\phi_{Fe^{2+}}} \right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\xi b [Fe^{3+}]}} \right) \left(\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} \right) \quad (9)$$

Considerando altas cantidad de ion ferroso, y paso de luz suficientemente alta, se puede hacer la cinética de reacción aproximadamente de orden cero. Así, la ecuación (9) se convierte en:

$$I_0 = \frac{k_0}{\phi_{Fe^{2+}}} \quad (10)$$

Donde k_0 es la constante cinética de orden cero, y $\phi_{Fe^{2+}}$ es el rendimiento cuántico el cual tiene un valor de 0.311 mol formado/Einstein, según lo sugerido por Calvert y Pitts^[71].

De esta manera, en la figura 31 y 32 se muestran respectivamente la evolución de la concentración de SCN^- y los espectros UV-Vis después de la fotólisis.

Figura 31. Evolución de la concentración de SCN^- para la lámpara con $\lambda=360$ nm, voltaje:280 V.

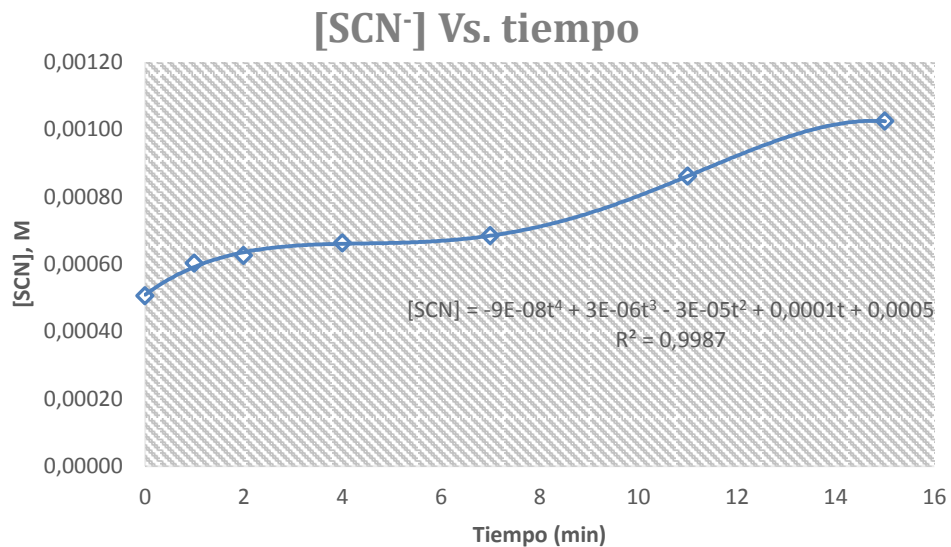
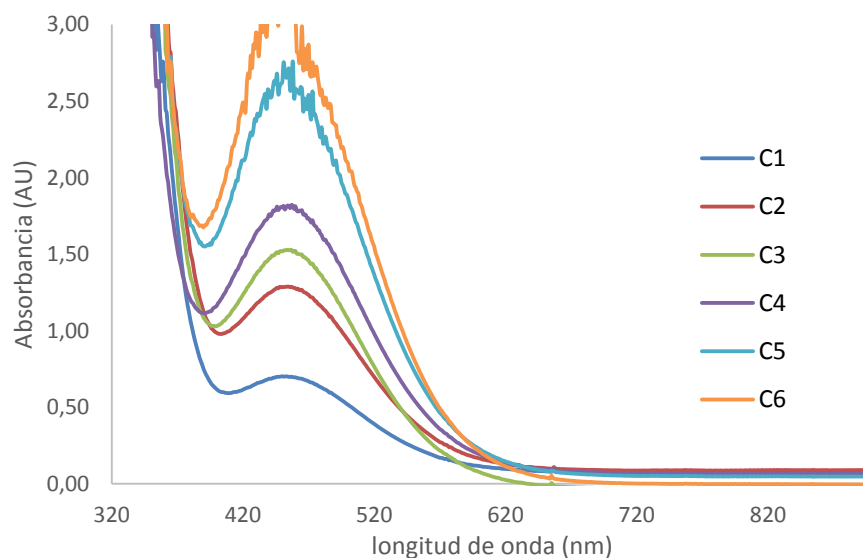


Figura 32. Espectros UV-Vis obtenidos después de la fotólisis. C₁ corresponde a 1 min, C₂ a 2 minutos, C₃ a 4 minutos, C₄ a 7 minutos, C₅ a 11 minutos, y C₆ a 15 minutos de irradiación.



La figura 31 muestra una curva polinómica de grado 4, que al derivarla con respecto al tiempo se obtiene el valor de k_0 (constante de cinética de orden cero) durante la fotólisis. Dado que:

$$[\text{SCN}^-] = -9 \times 10^{-8} t^4 + 3 \times 10^{-6} t^3 - 3 \times 10^{-5} t^2 + 0,0001 t + 0,0005$$

Entonces, la derivada con respecto al tiempo es:

$$\frac{d[\text{SCN}^-]}{dt} = \frac{d}{dt} (-9 \times 10^{-8} t^4 + 3 \times 10^{-6} t^3 - 3 \times 10^{-5} t^2 + 0,0001 t + 0,0005)$$

Y evaluando para $t=0$, se obtiene que k_0 es 0.0001, por lo que el flujo fotónico de la lámpara será (utilizando la ecuación (10)):

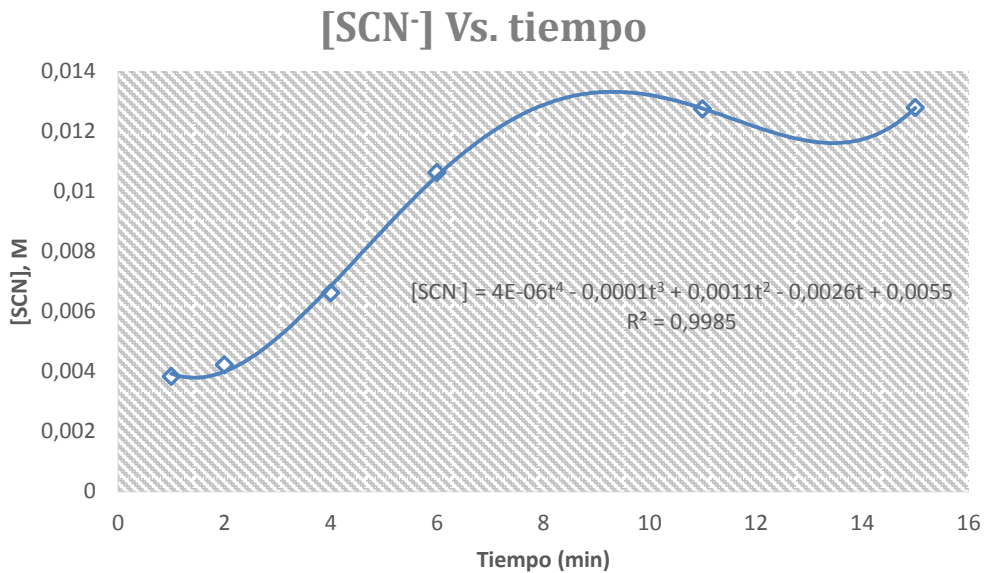
$$I_0 = \frac{0.0001}{0.311} = 0.00032154 \text{ Einsteins L}^{-1} \text{ min}^{-1} = \mathbf{321.54 \mu\text{Einsteins L}^{-1} \text{ min}^{-1}}$$

- **Lámpara con voltaje de 375 V.**

Para la determinación del flujo fotónico, se siguió el mismo procedimiento de la lámpara con voltaje de operación de 280 V y su espectro de emisión tiene el mismo máximo indicado en la figura 28.

La Figura 33 muestra la evolución de la concentración de SCN^- en el tiempo, utilizando esta lámpara.

Figura 33. Evolución de la concentración de SCN⁻ para la lámpara con λ=360 nm, voltaje: 375 V





La figura 33 muestra una curva polinómica de grado 4, cuya derivada evaluada en $t=0$, permite obtener la constante cinética de orden cero, k_0 (0.0026), y que al reemplazarlo en la ecuación (10) estima el valor del flujo fotónico:

$$I_0 = \frac{0.0026}{0.311} = 8360.13 \mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

Finalmente, en la tabla 10 se muestra el resumen del flujo fotónico y la longitud de onda de cada lámpara evaluada. Se debe tener en cuenta que la variación del flujo fotónico depende de la longitud de onda, la geometría del reactor, pH, temperatura y de la concentración de la especie que se utilice como actinómetro.

Tabla 10. Representación esquemática, longitud de onda y flujo fotónico de las lámparas evaluadas.

Lámpara	gráfica	Intensidad a 360 nm (microwatts/cm ²)	Voltaje de operación	Flujo fotónico (μ Einsteins L ⁻¹ min ⁻¹)
"1"		1213	280	321.54
"2"		65	375	8360.13

7. Parámetros cinéticos y mecanismo oxidativo

En este capítulo se describen las reacciones de TAO foto-inducida que se llevaron a cabo para estudiar el efecto de cada parámetro (concentración inicial, flujo fotónico y rendimiento cuántico) en la cinética de la reacción. Inicialmente se da una breve introducción de la reacción estudiada, y posteriormente se determina el efecto que tuvo cada parámetro en la desaparición de la PPh_3 y aparición del OPPh_3 .

Adicionalmente, debido a la actividad presentada por parte de los catalizadores AcMo/TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ en la cinética, se presenta el estudio “oxidativo” utilizando como molécula modelo Ciclohexeno. Los productos de oxidación permiten diferenciar entre un mecanismo vía radicalaria y uno por vía TAO, y su evaluación se realiza utilizando cromatografía de gases.

Finalmente, a lo largo del capítulo se presentan una comparación de las constantes cinéticas encontradas, así como las rutas posibles de oxidación, y del reuso de los catalizadores en la reacción modelo.

7.1 Ensayos preliminares

La transferencia de un átomo de oxígeno (TAO) es un procedimiento que permite la oxidación selectiva de moléculas orgánicas a partir de un compuesto que presenta un metaloxo. En el CICAT (Fernando Martínez, y Edgar Páez) han investigado la preparación de complejos de dioxo-molibdeno, los cuales permiten la transferencia de un átomo de oxígeno. La investigación se ha dirigido al anclaje del dioxo-Mo al TiO_2 ; debido a la naturaleza semiconductor de este último, se usó la radiación UV-Vis para generar un flujo de electrones desde la banda de Conducción hacia la unidad dioxo-Mo, lo cual facilita la transferencia del oxígeno, generándose un efecto sinérgico entre el TiO_2 , el dioxoMo y la luz.

Como se ha descrito a lo largo de los anteriores capítulos, la unidad activa juega un rol importante en la TAO foto-inducida, y es por ello, que el estudio cinético

resulta una variable importante de determinar; por tanto, a continuación se presentan las diferentes metodologías, resultados y análisis obtenidos

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un fotorreactor tipo batch (con capacidad máxima de 15 mL, ver figura 25 del capítulo III). La temperatura se mantuvo a 20°C, con ayuda de un baño termostático (F25, Julabo) y se tomaron 60 mg de catalizador y se adicionaron a 10 mL de una solución 1.0×10^{-2} M de PPh_3 , dejando una hora sin luz y en atmósfera de nitrógeno (eliminar posibles especies radicalarias); posteriormente se cambió la atmósfera de N_2 por una de O_2 y se irradió la solución con una lámpara pen-ray ($\lambda = 360$ nm, el espectro de emisión se muestra en la figura 28 del capítulo III). Luego se tomaron muestras durante 5 horas de reacción. Se realizaron los siguientes blancos de la reacción catalítica: catalizador y O_2 sin luz, O_2 y luz sin catalizador, y catalizador y luz sin O_2 (respectivamente).

La formación del producto de oxidación: OPPh_3 se siguió mediante espectroscopia UV-Vis (equipo Agilent 8453, con celda de paso óptico de 1 cm) midiendo la absorbancia de la banda $\text{P}=\text{O}$ ($n \rightarrow \pi^*$) a 265 nm, y la banda a 258 nm para la PPh_3 ($n \rightarrow \pi^*$).

En las tres reacciones “blanco”, no se observó ni la desaparición del máximo de absorción a 258 nm, ni la aparición a 265 nm del respectivo producto oxidado; esto indica que la transformación $\text{PPh}_3 \rightarrow \text{OPPh}_3$ requiere del catalizador, la luz y oxígeno para la formación del óxido y la regeneración de la unidad dioxo-Mo involucrada en el proceso de transferencia.

Para la cuantificación de la desaparición de la PPh_3 y formación del OPPh_3 se construyeron las curvas de calibración a 258 y 265 nm respectivamente; estas se muestran en las figuras 34 y 35 respectivamente.

Figura 34. Curva de calibración para la cuantificación de PPh₃ a 258 nm (izquierda) y espectros UV-Vis de PPh₃. (A= 10368 [PPh₃] +0.1497, r²=0.9871)

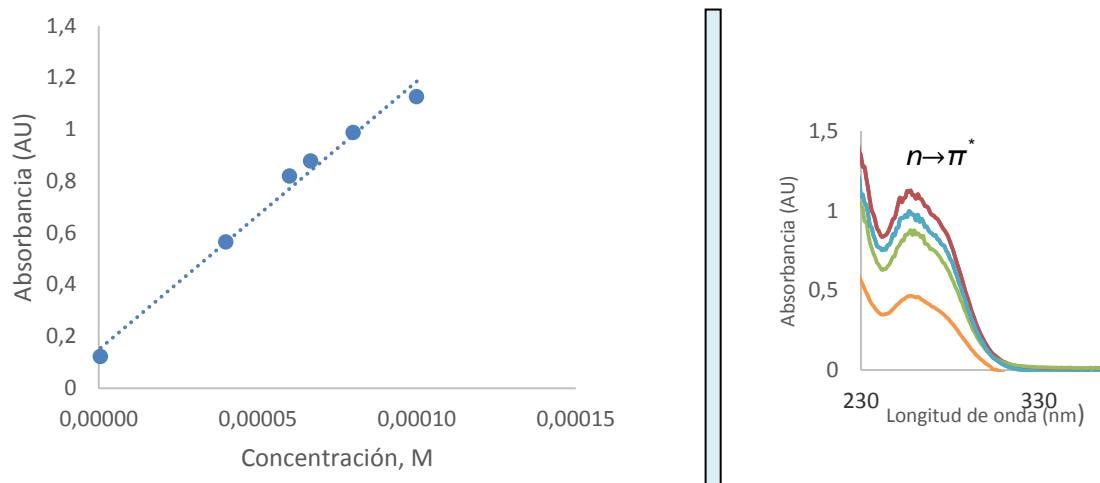
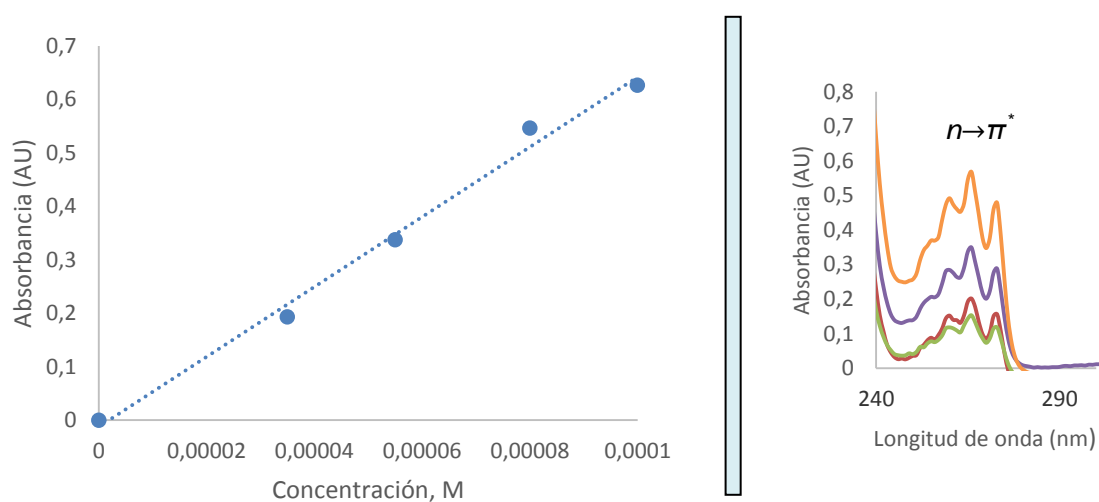


Figura 35. Curva de calibración para la cuantificación de OPPh₃ a 265 nm (izquierda) y espectros UV-Vis de OPPh₃. (A= 6540,4[PPh₃] -0.0126, r²=0.9913)



7.2 Parámetros cinéticos

Son muchos los factores que afectan la cinética de las reacciones químicas, pero para aquellas catalizadas y que involucran la luz, se ha indicado que el flujo fotónico, la masa del catalizador, la concentración inicial del reactivo (para nuestro caso la PPh_3), la temperatura y el rendimiento cuántico, son los parámetros que afectan directamente la cinética de la reacción estudiada ^[72-73].

En este trabajo se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: flujo fotónico, concentración inicial y rendimiento cuántico. La masa del catalizador óptima de acuerdo con el “efecto sombra” realizado para el fotorreactor fue de 60 mg, según estudios previos realizado en el grupo de investigación ^[74-76].

Se evaluaron los catalizadores descritos en el capítulo II. El catalizador 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina-dioxodicloromolibdeno anclado al TiO_2 ($\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$) ha mostrado un actividad en la oxidación selectiva de arilalcanos ^[77]. Por tanto, se muestra la actividad TAO correspondiente al efecto de ligando bipiridinico, comparado al efecto oxidativo del AcMo/TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$.

A continuación se describirá las condiciones experimentales, resultados y las constantes de velocidad calculadas, además se realiza un análisis para observar el efecto que tiene cada parámetro en la reacción de oxidación de la fosfina fotoestimulada.

7.2.1 Influencia del flujo fotónico.

Para evidenciar la influencia del flujo fotónico sobre la cinética de la reacción, se estudiaron las lámparas descritas en el capítulo III.

- **Uso de lámparas con $\lambda = 360$ nm, y flujos fotónicos de $321.54 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$ y con $8360.13 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$**

Las reacciones fueron llevadas a cabo durante 4 horas, dejando durante una hora con atmósfera de N_2 y sin luz. Partiendo de 10,0 mL de una solución de 1.0×10^{-2} M de PPh_3 (solvente CH_3CN), se tomaron alícuotas de 0.1 mL del medio de reacción (con jeringas especializadas en la purificación de soluciones) cada media hora, y

se diluyeron a diferentes volúmenes (entre 3 a 5 mL con solvente) y se midió su absorbancia a 258 y 265 nm (ver sección 4.1).

Las moles de PPh_3 medidas durante la reacción para cada lámpara se indican en la figura 36 y 37 respectivamente.

Figura 36. Disminución de la concentración de PPh_3 con el avance de la reacción para cada catalizador con la lámpara de flujo fotónico $321.54 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$

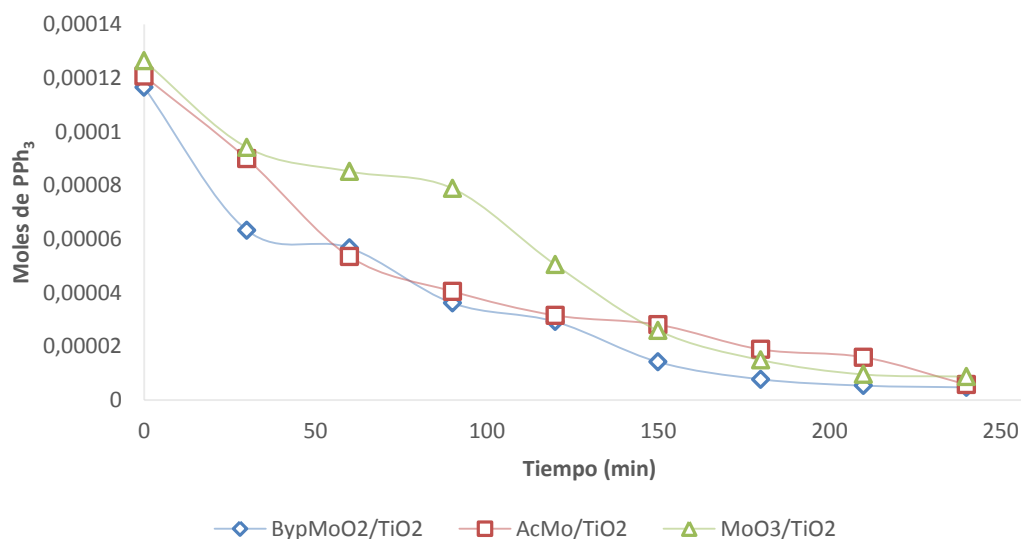
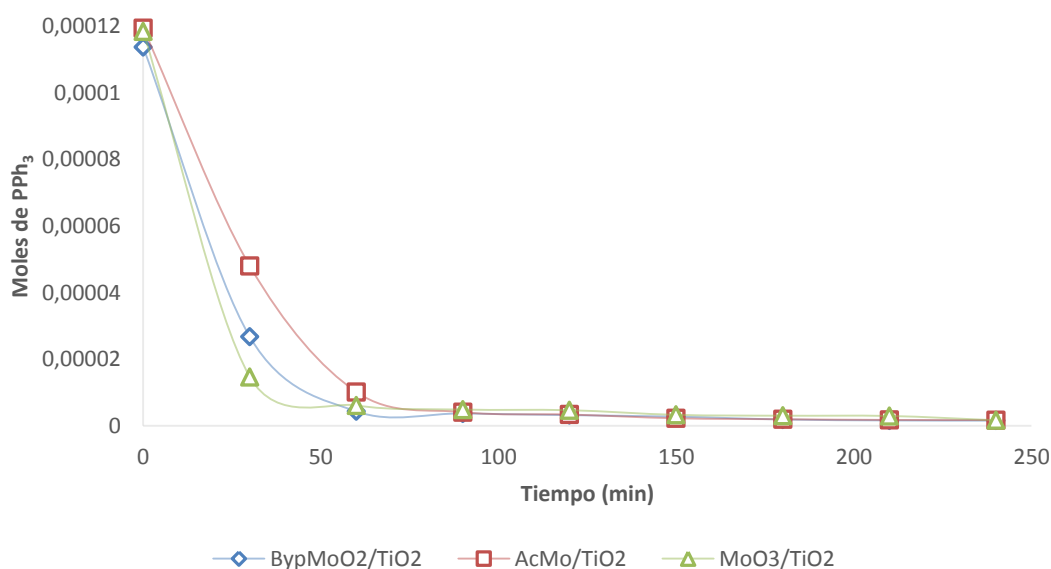


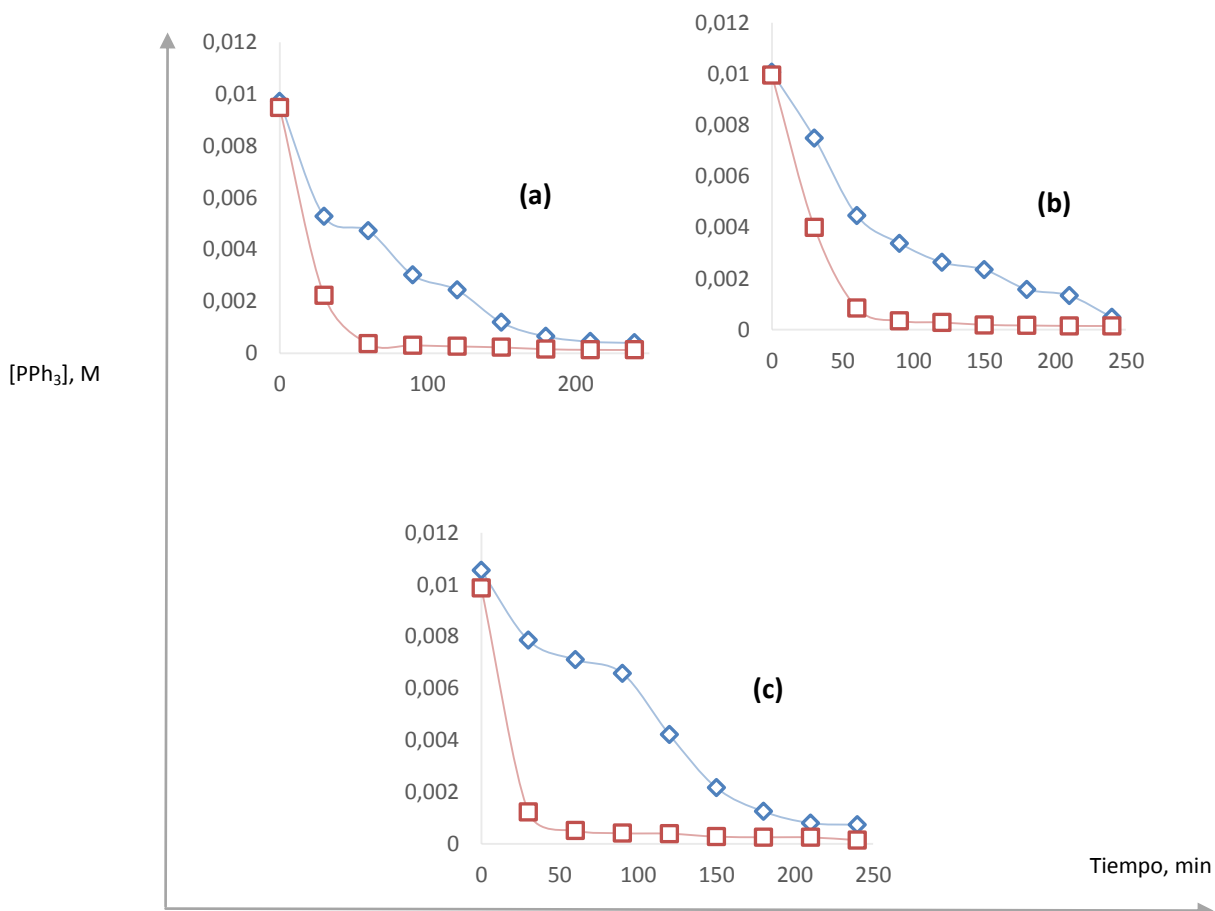
Figura 37. Disminución de la concentración de PPh_3 con el avance de la reacción para cada catalizador con la lámpara de flujo fotónico $8360.13 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$



Se puede observar que el efecto del flujo fotónico sobre la desaparición de PPh_3 es notorio, ya que a los 30 minutos de reacción utilizando la lámpara con menor flujo las moles de PPh_3 utilizando el catalizador $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$ alcanzan un valor de 0.6×10^{-4} moles, y para los catalizadores AcMo/TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 0.9×10^{-4} y 1.0×10^{-4} moles, respectivamente, mientras que para la lámpara de mayor flujo fotónico, los valores disminuyen aún más rápidamente hasta el 30 y 50% de las moles iniciales por debajo de 30 minutos.

En la figura 38, se muestra la disminución de la concentración de PPh_3 para cada catalizador y el efecto que tiene el flujo fotónico de cada lámpara utilizada.

Figura 38. Disminución de la concentración de PPh_3 con el avance de la reacción para cada catalizador ((a): catalizador $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$, (b): AcMo/TiO_2 y (c): $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) y cada lámpara. En las gráficas el trazo azul indica el experimento con la lámpara de flujo fotónico de $321.54 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$, mientras el trazo rojo indica el experimento con la lámpara cuyo flujo fotónico es de $8360.13 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$.

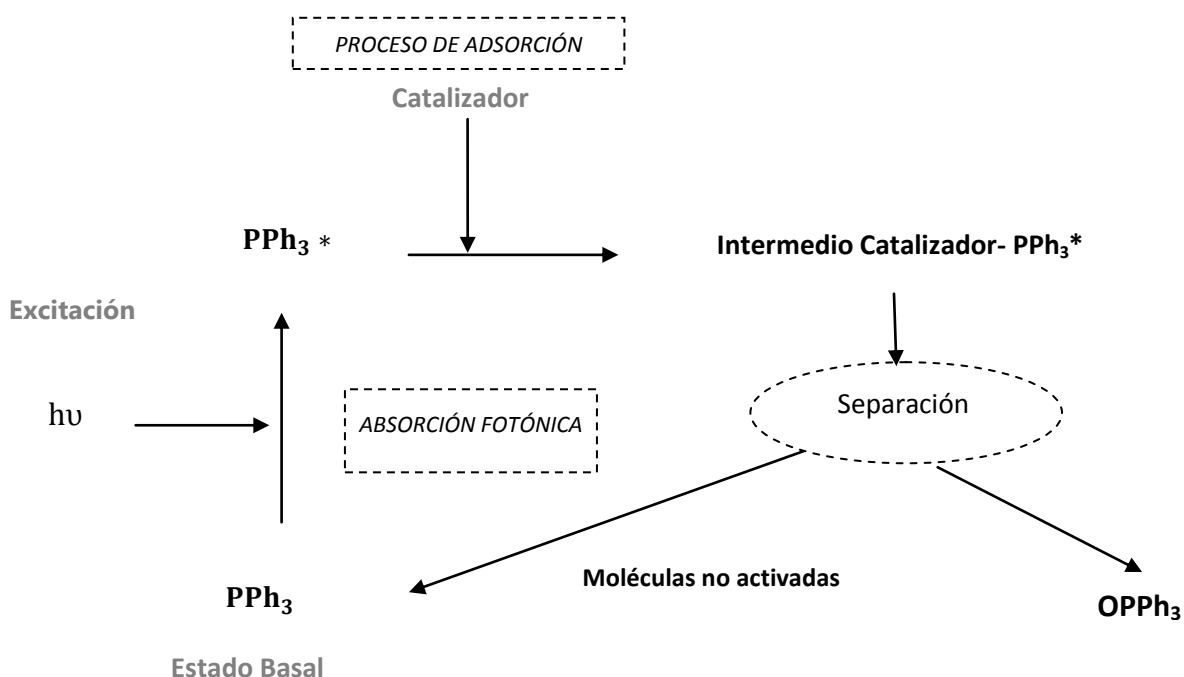


Se puede observar en la figura 40 el efecto del flujo fotónico de cada lámpara en las foto-reacciones, alrededor de 150 minutos, la concentración de PPh_3 se aproxima a cero cuando se utiliza la lámpara con mayor flujo fotónico, mientras que para la de menor flujo se necesitan 200 minutos para que la concentración de PPh_3 sea mínima en los tres catalizadores.

El anterior hecho está asociado a la manera de interacción del catalizador con la cantidad de fotones incidentes. A mayor cantidad de fotones, mayor será el flujo de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. También se debe indicar que la cantidad de fotones y su velocidad (LVRPA, por sus siglas en inglés) son los responsables de la activación de las partículas del semiconductor.

Por otro lado, la actividad de cada catalizador se puede evidenciar por la constante específica de velocidad. La ecuación que mejor se ajusta para describir la cinética de este proceso, es una tipo *Langmuir-Hinshelwood* ^[78]. Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta ^[78]. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación cinética, que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla. Para ejemplificar la metodología de obtención de dicha expresión, se tomará la oxidación de la trifenil-fosfina como reacción modelo ^[79].

Esquema 7. Esquema hipotético para la oxidación por radicales de la PPh_3



Teniendo en cuenta lo anterior, además de la radiación absorbida por el catalizador y los fenómenos de adsorción de la trifenil-fosfina. La expresión para modelar el comportamiento cinético para la reacción se puede resumir de la siguiente manera:

$$v = -\frac{d[\text{PPh}_3]}{dt} = \frac{F_{\text{abs}}\Phi K[\text{PPh}_3]}{1 + K[\text{PPh}_3]} \quad (11)$$

Donde F_{abs} representa la velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA, por sus siglas en inglés), la cual es diferente para cada reactor, $[\text{PPh}_3]$ es la concentración de trifenil-fosfina, K la constante de equilibrio de adsorción del reactivo sobre el catalizador, y Φ el rendimiento cuántico.

En muchas ocasiones, la anterior ecuación se puede escribir en función de la constante cinética, la cual es el producto entre F_{abs} y Φ . Por tanto, la expresión queda expresada como:

$$v = -\frac{d[\text{PPh}_3]}{dt} = \frac{kK[\text{PPh}_3]}{1 + K[\text{PPh}_3]} \quad (12)$$

Donde k es la constante cinética.

Solución del modelo cinético

Partiendo de la consideración que se trabaja con soluciones diluidas el cociente de la ecuación (12): $1+K [\text{PPh}_3]$ se puede aproximar a 1, por tanto queda reducida a:

$$v = -\frac{d[\text{PPh}_3]}{dt} = kK[\text{PPh}_3] \quad (13)$$

A partir de (13) y algunas observaciones anteriores, podemos derivar las siguientes consecuencias:

- Dado que se trabajó con oxígeno en exceso, la cinética es de primer orden, y por tanto solo dependerá de la concentración de la PPh_3 .

- La solución a la ecuación diferencial (13) es: $C = C_0 e^{-kt}$, donde C representa la concentración de la PPh₃ como función del tiempo, C₀ es la concentración inicial de la PPh₃, k es la constante específica de velocidad (producto entre la constante cinética y la constante de adsorción), y t el tiempo (en minutos para nuestro caso).
- La expresión se adecua al comportamiento fotoquímico de la reacción, y es deducida con respecto a la etapa más lenta, la cual es el paso determinante de la reacción, suponiendo que la reacción ocurre en la superficie del catalizador.

Por tanto, a partir de las anteriores consideraciones se estimaron las constantes específicas de velocidad para cada catalizador con la respectiva lámpara utilizada, los valores se indican en la tabla 11.

Tabla 11. Constantes específicas de velocidad para cada catalizador: k.

Catalizador	Lámpara 1 (flujo: 321,54 $\mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Lámpara 2 (flujo: 8360,13 $\mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$)
	$k.\text{especifica} \pm \Delta k (\text{min}^{-1})^*$	$k.\text{especifica} \pm \Delta k (\text{min}^{-1})^*$
BypMoO ₂ /TiO ₂	0,0139±0,0050	0,0403±0,0082
AcMo/TiO ₂	0,0110±0,0042	0,0170±0,0074
MoO ₃ /TiO ₂	0,0120±0,0034	0,0130±0,0082

(*) El cálculo de las incertidumbres se indica en el anexo 4.

Se puede observar según las constantes específicas de velocidad para la lámpara cuyo flujo fotónico es 321,54 $\mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$, que el catalizador que tiene mayor comportamiento cinético es aquel que tiene el ligando bipyridinico, mientras que para los otros catalizadores AcMo/TiO₂ y MoO₃/TiO₂, la constante es menor, esto podría estar asociado a la naturaleza del catalizador. Por otro lado, para la lámpara cuyo flujo fotónico es 8360,13 $\mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$, la constante cambia muy significativamente, para el catalizador BypMoO₂/TiO₂, aumentando casi cuatro veces con respecto a la lámpara “1”, mientras que para AcMo/TiO₂ y MoO₃/TiO₂, su cambio no fue tan significativo, alcanzando solo un aumento de 0,006 min^{-1} y 0,001 min^{-1} , respectivamente.

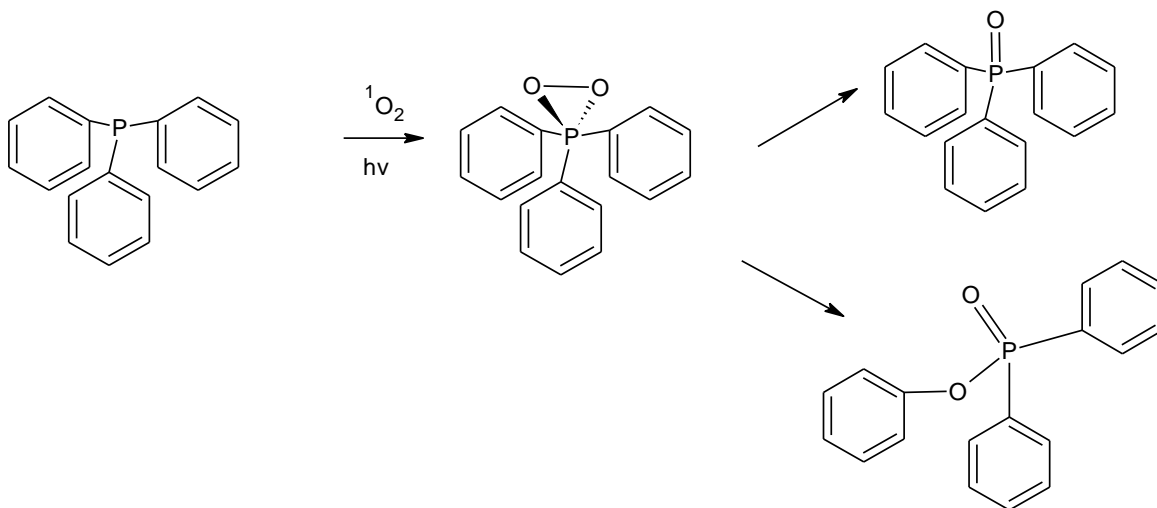
Con los resultados anteriores podríamos indicar que el mecanismo de oxidación en los dos casos es diferente, ya que el aumento del flujo fotónico solo produjo un aumento en la constante de velocidad cuando se tiene el catalizador tipo TAO.

Por otro lado, en la figura 39 se presenta la formación de OPPh₃ en función del tiempo para cada catalizador, utilizando la lámpara “1”.

Se puede observar que la relación de moles de OPPh₃ con respecto a las moles de PPh₃ están en relación 1:1 cuando se utiliza el catalizador BypMoO₂/TiO₂, mientras que para los otros dos no es igual, esto demuestra que el mecanismo oxidativo es diferente, y que para la BypMoO₂/TiO₂ procede un mecanismo TAO el cual se indica en el esquema 10.

Al final de 240 minutos, usando el catalizador AcMo/TiO₂ se observa una formación de 7,25x10⁻⁶ moles de OPPh₃, y quedando solo 1,71 x10⁻⁶ moles de PPh₃ (la suma entre estos dos valores es de 8,96x10⁻⁶ moles), lo cual indicaría que la relación entre moles formadas de OPPh₃ y moles desaparecidas de PPh₃ no es 1:1. Este hecho puede estar relacionado con la formación de otros posibles productos tal como lo reporta *Gao et Al* [80], en donde no solo se da la formación de OPPh₃, sino también de sustancia oxidadas tal como se indica en el esquema 8.

Esquema 8. Formación de otros productos de oxidación de la PPh₃.

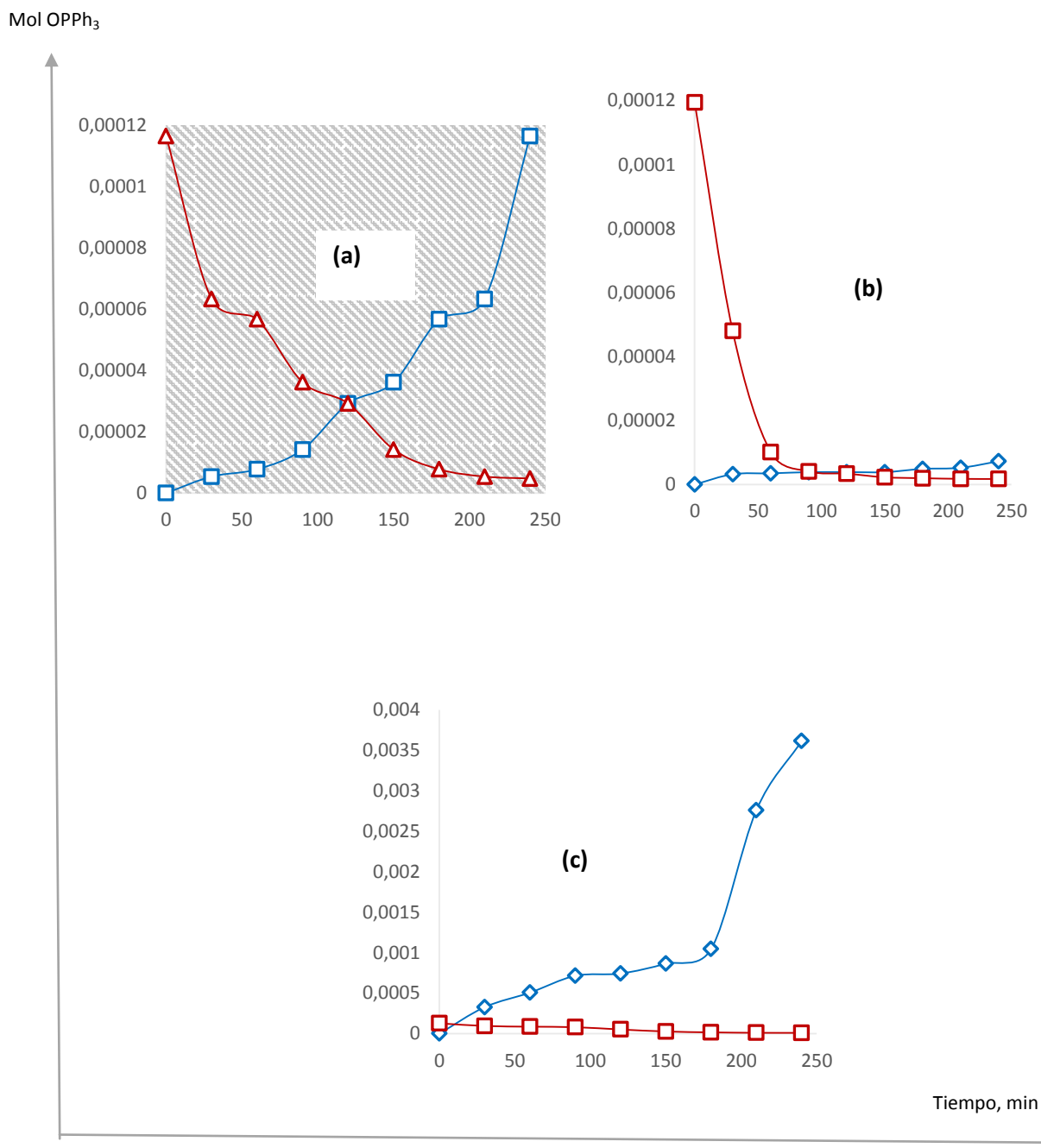


FUENTE: G, RUOMEI. Modificado por el autor

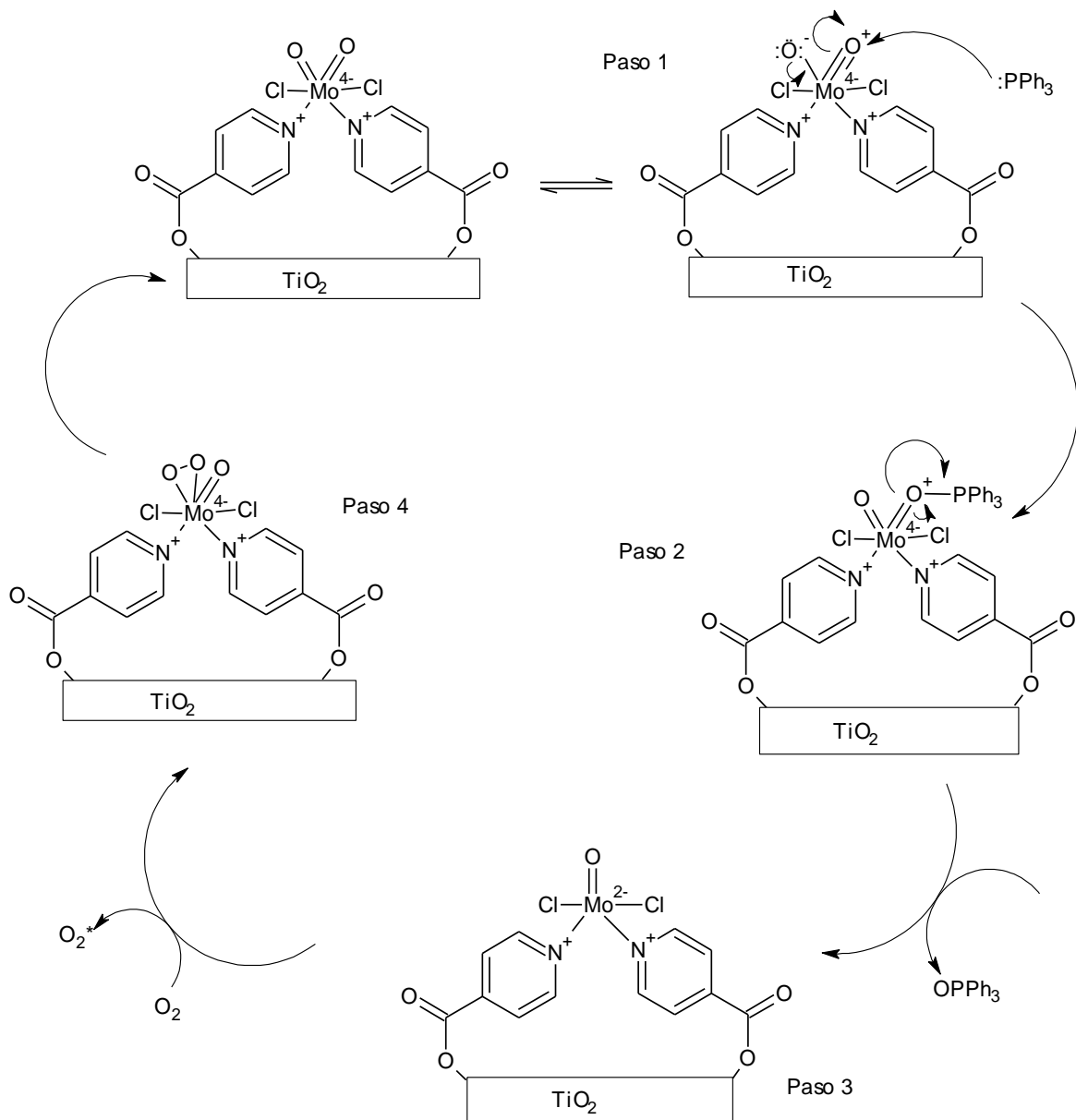
Por otro lado, en el caso del catalizador MoO₃/TiO₂ se observa que al final de 240 minutos hay una formación de 3,62x10⁻³ moles de OPPh₃ y solo se presentan 8,76x10⁻⁶ moles de PPh₃, lo cual indica que la relación entre ambos no es uno a uno, además que el exceso en formación de OPPh₃ se puede asociar al método

de preparación de catalizador, especialmente en la carga utilizada para la impregnación.

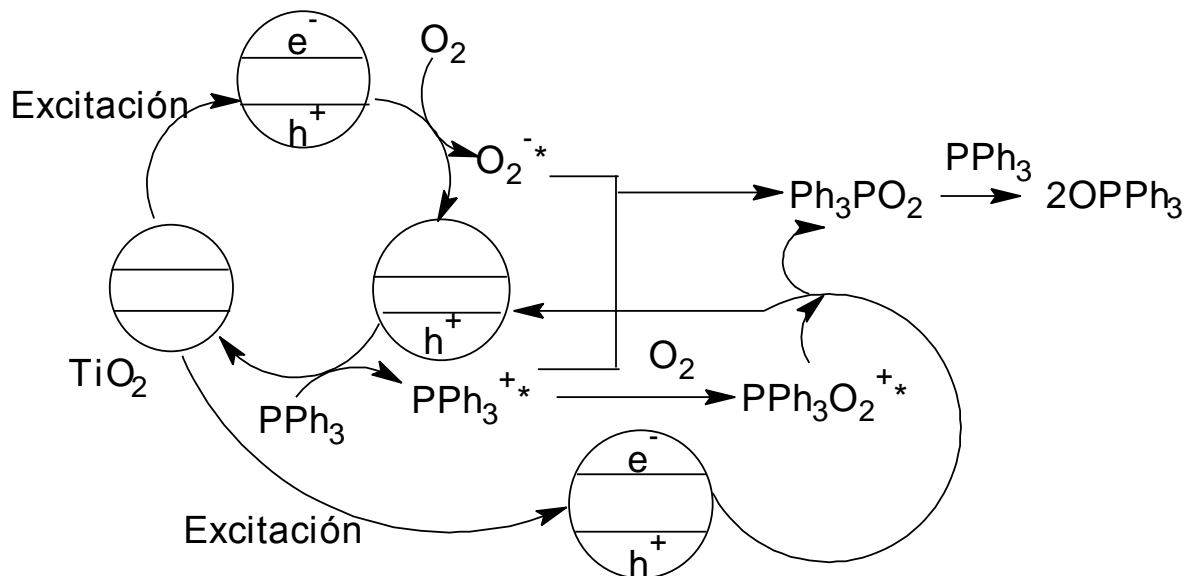
Figura 39. Formación de moles de $OPPh_3$ y desaparición de moles de PPh_3 durante la reacción para cada catalizador ((a): catalizador $BypMoO_2/TiO_2$, (b): $AcMo/TiO_2$ y (c): MoO_3/TiO_2). En la figura, el trazo de color rojo indica la desaparición en el tiempo de las moles de la PPh_3 , y en azul la aparición en el tiempo de las moles del $OPPh_3$.



Esquema 9. Esquema de la reacción TAO propuesto ^[9] para el catalizador BypMoO₂/TiO₂: Paso 1. Involucra un ataque nucleofílico de la PPh₃ a la unidad dioxo-Mo (VI) generando el intermedio del paso 2. Paso 2 y 3: desplazamiento y salida del OPPh₃ debido a la reducción del orden de enlace, ocurre el paso de Mo (VI) a Mo (IV). Paso 3 y 4: La unidad Mo (IV) es oxidada por el oxígeno molecular, generando la sustancia oxo-peroxo, que posteriormente el catalizador en el estado inicial.



Esquema 10. Mecanismo reportado para la oxidación de la PPh_3 mediante una vía de radicales.

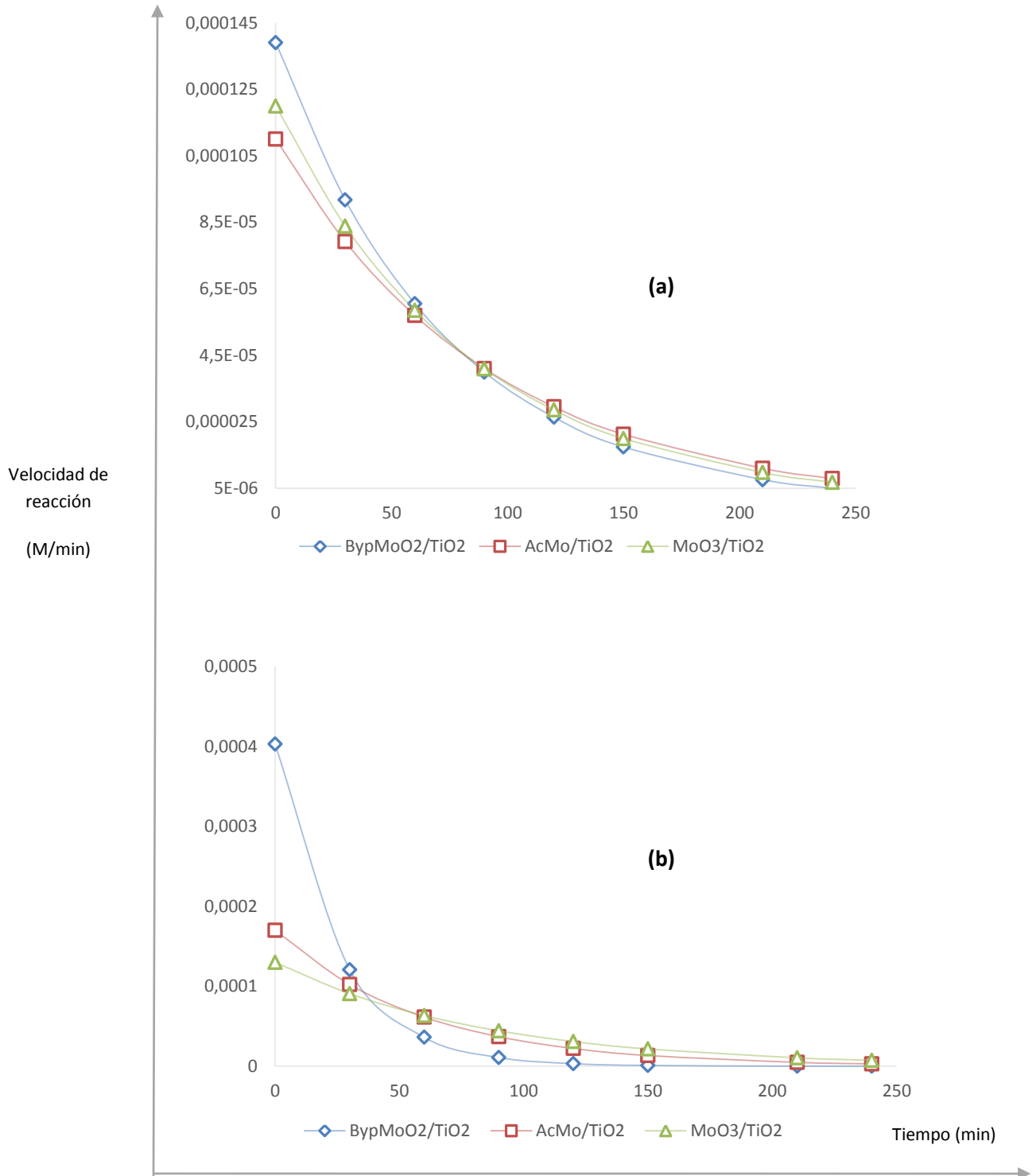


FUENTE: Páez, C. Modificado por el autor.

Con los datos obtenidos, se puede deducir que el posible mecanismo que siguen los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y AcMo/TiO_2 , puede ser el indicado en el esquema 10.

Todo lo anterior también puede compararse con respecto a las velocidades de reacción para cada tiempo, y para cada lámpara, éstas se indican en la figura 40.

Figura 40. Velocidad de reacción en función del tiempo para cada catalizador: **(a)** lámpara "1" con un flujo fotónico de $321.54 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$, **(b)** lámpara "2" con un flujo fotónico de $8360.13 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$.



Se puede observar que la velocidad de reacción usando la lámpara “1”, las velocidades iniciales de reacción (máxima) alcanza los valores de $1,39 \times 10^{-4}$, $1,10 \times 10^{-4}$, $1,20 \times 10^{-4}$ M/min (respectivamente para los catalizadores BypMoO₂/TiO₂, AcMo/TiO₂ y MoO₃/TiO₂). Cuando se utiliza la lámpara “2”, las velocidades alcanzan los valores de $4,30 \times 10^{-4}$, $1,70 \times 10^{-4}$, $1,3 \times 10^{-4}$ M/min (respectivamente para los catalizadores BypMoO₂/TiO₂, AcMo/TiO₂ y MoO₃/TiO₂). Se observa una dependencia de la velocidad en función de la cantidad de fotones incidentes en la reacción para catalizador BypMoO₂/TiO₂, en cambio el aumento de la velocidad de reacción en los otros catalizadores es muy leve.

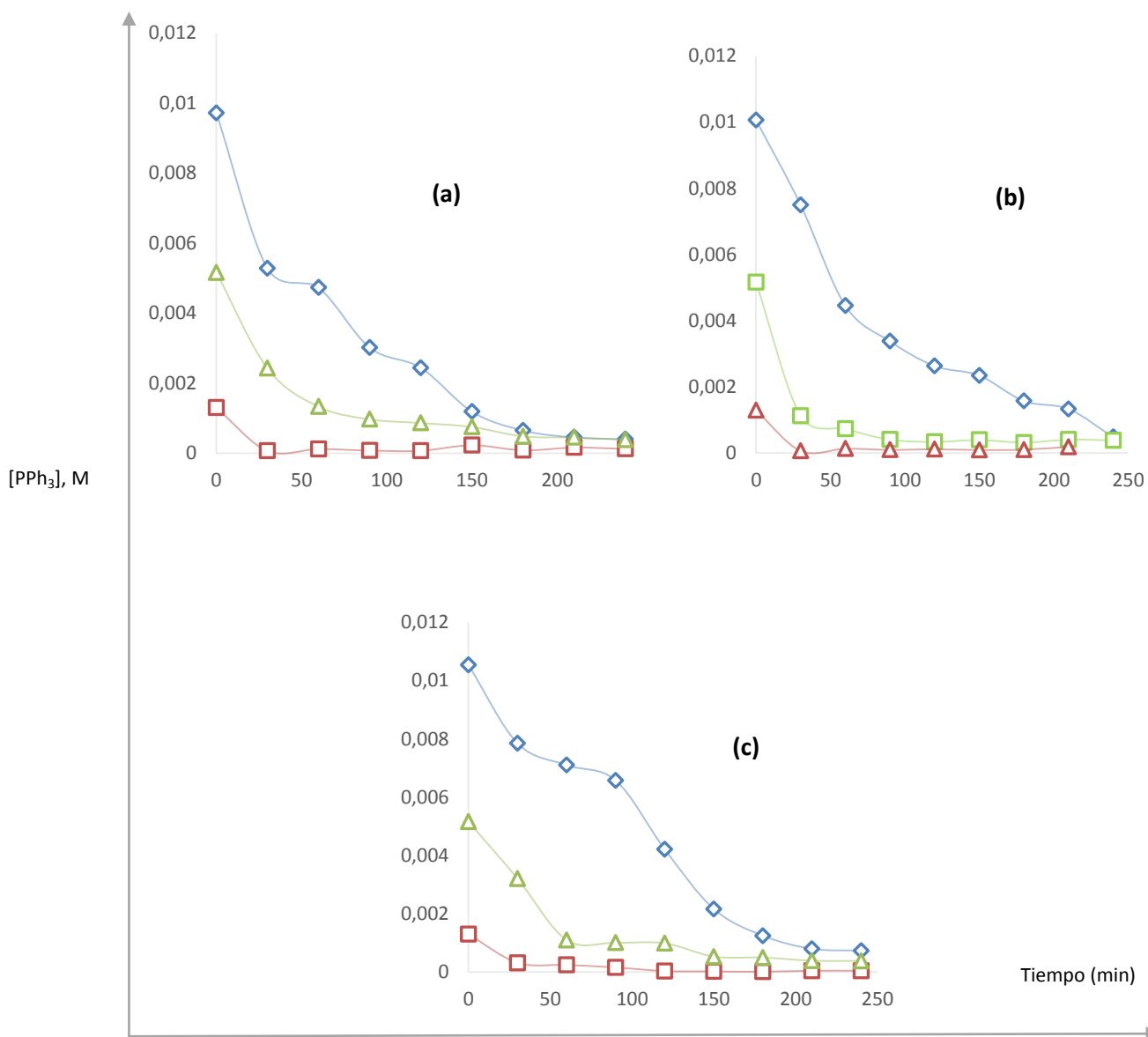
7.2.2 Influencia de la concentración inicial

Con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración inicial en la cinética de la reacción TAO foto-inducida, se evaluaron las siguientes concentraciones de PPh₃: $1,0 \times 10^{-2}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, y 1×10^{-3} M, para un tiempo total de reacción de 240 minutos, utilizando lámpara halógena pen-ray (flujo fotónico de $321,54 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$), y tomando alícuotas de 0,1 mL del medio de reacción con jeringas especializadas para la filtración del catalizador de la solución analizada.

Bajo condiciones similares de operación, la variación de la concentración inicial del reactante afecta directamente la velocidad de oxidación de la trifenil-fosfina. La velocidad de reacción es proporcional a la concentración inicial, hasta alcanzar un límite donde la relación entre estos parámetros permanece constante (Malato, S. et .al., 2009).

La figura 41 indica el efecto de la concentración para cada catalizador, en función del tiempo. A partir de estos datos se pueden obtener los valores de las constantes específicas de velocidad las cuales se pueden observar en la tabla 12.

Figura 41. Disminución de la concentración de fosfina al cambiar la concentración inicial, para cada catalizador. ((a): catalizador $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$, (b) catalizador AcMo/TiO_2 y (c) catalizador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) En las gráficas el trazo azul indica una concentración de $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$, trazo verde de $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$ y trazo rojo de $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$.



Al disminuir la concentración del reactivo se observa que a su vez disminuye el tiempo de la desaparición total, indicando que la reacción está ocurriendo en la superficie del catalizador.

Tabla 12. Variación de las constantes de reacción como función de la concentración inicial.

Catalizador	Co: $1,0 \times 10^{-2}$ M	Co: $5,0 \times 10^{-3}$ M	Co: $1,0 \times 10^{-3}$ M
	$k_{\text{especifica}} \pm \Delta k$ (min^{-1})	$k_{\text{especifica}} \pm \Delta k$ (min^{-1})	$k_{\text{especifica}} \pm \Delta k$ (min^{-1})
BypMoO ₂ /TiO ₂	0,0139±0,0050	0,0100±0,0054	0,0030±0,0061
AcMo/TiO ₂	0,0110±0,0042	0,0080±0,0068	0,0050±0,0066
MoO ₃ /TiO ₂	0,0120±0,0034	0,0110±0,0053	0,0010±0,0062

Los valores en la tabla 12, indican que a medida que disminuye la concentración de la PPh₃, hay una disminución en la constante específica de velocidad; por otro lado, se nota un cambio notorio cuando se pasa de $5,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ M, en la constante para los tres catalizadores, esto refleja un comportamiento cinético y la influencia de la concentración en la velocidad de la reacción estudiada.

7.2.3 Estimación de la Influencia del rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico usualmente se define como la relación entre el número de fotones absorbidos por una sustancia, y el número de fotones totales incidentes sobre el sistema, y su determinación es algo compleja cuando se trata de sistemas heterogéneos foto-catalíticos.

En el sistema heterogéneo de reacción (solución + partículas) se presentan tres fenómenos ópticos fundamentales: absorción, reflexión y dispersión (Cassano et al. 1995), no obstante, la reflexión de energía puede ser despreciable en comparación a los otros dos fenómenos. Con una alta dispersión se garantiza que la radiación sea distribuida a través de la fase fluida, y de esta manera maximizar el aprovechamiento de la energía para la activación de las partículas del catalizador ^[81].

La importancia de evaluar el rendimiento como parámetro comparativo se establece por la naturaleza de los diferentes procesos inductivos que se pueden dar en la relación electrón/ hueco en la interface semiconductor/solución, donde la

velocidad de reacción en la etapa primaria de excitación del catalizador es considerada fundamental en el proceso ^[82].

Con base a lo anterior, se determinó el rendimiento cuántico utilizando la expresión reportada por *Muesses et al* ^[82], el cual modela el comportamiento fotocatalítico heterogéneo:

$$\Phi = \frac{V_t}{V_r} \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t=0} \quad (14)$$

Donde V_t representa el volumen total del reactor, V_r el volumen de reacción, $\left(\frac{dC}{dt} \right)_{t=0}$ la velocidad inicial de reacción y LVRPA la velocidad de absorción local fotónica volumétrica la cual es responsable de la activación de las partículas del catalizador.

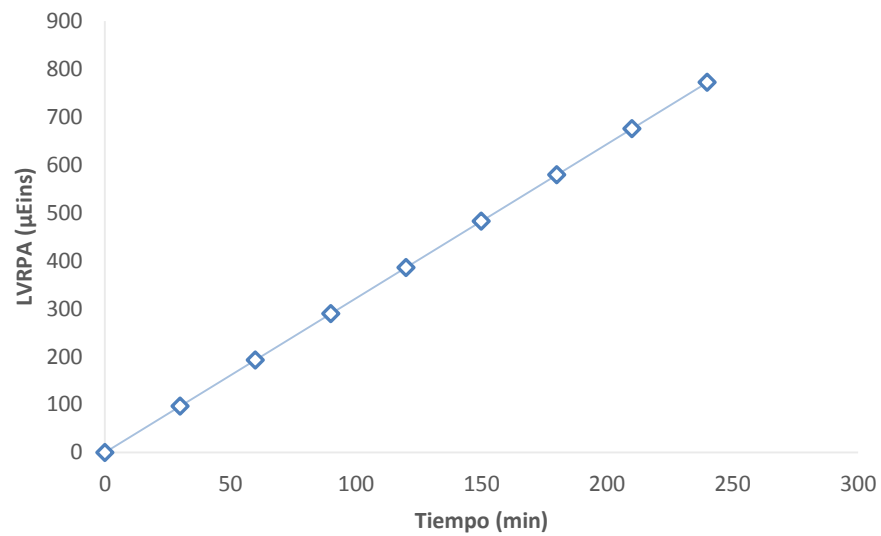
La LVRPA se puede estimar según la ecuación reportada por *Camargo D* ^[79]:

$$LVRPA = F_e (1 - e^{-\mu\varphi}) \quad (15)$$

Donde F_e representa la radiación que entra al sistema de reacción, $\mu = C_{cat} K_\lambda$ (C_{cat} : concentración de catalizador utilizado, K_λ coeficiente de absorción específico) y φ el diametro del tubo de reactor (se debe destacar que esta ecuación se ajusta a un reactor cilíndrico solar, sin embargo se hace aproximación a nuestro sistema reactor batch cilíndrico).

Según lo anterior y partiendo de un flujo de 321, 54 $\mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{min}^{-1}$ (lámpara 1, a partir de este se calcula la cantidad de fotones, para cada tiempo y para un volumen de reacción de 0,01 L), se puede estimar la LVRPA para cada tiempo, esto se muestra en la figura 42.

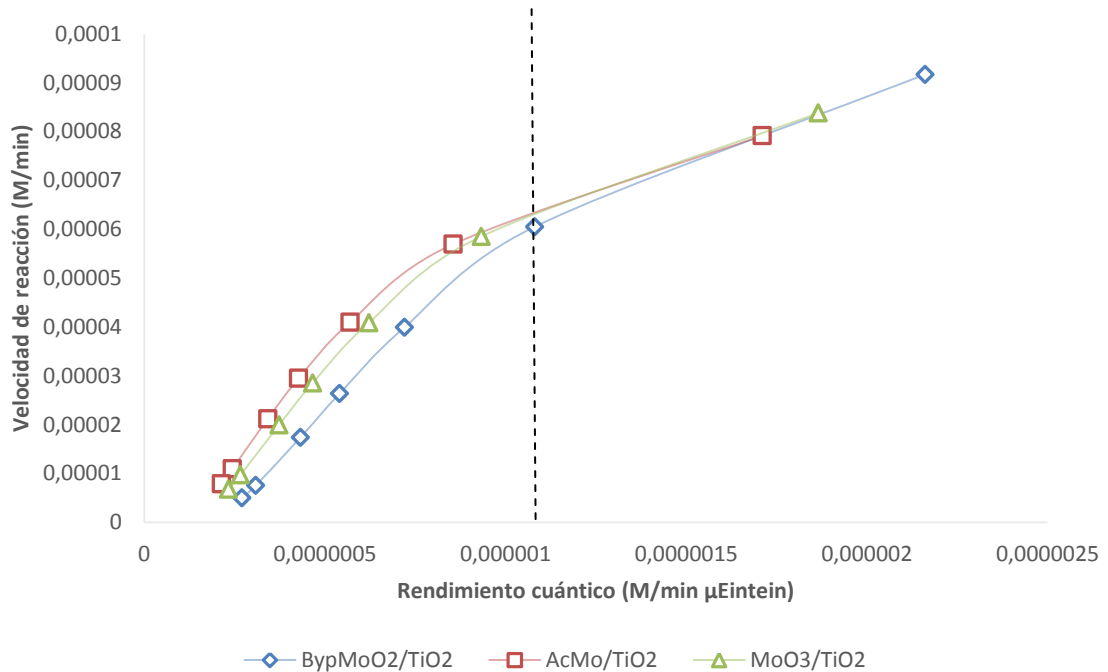
Figura 42. Estimación de la LVRPA para cada tiempo (volumen de reacción: 0,01 L, diámetro del foto-reactor: 6 cm, k_A^{12} : 2000 cm²/g)



Se puede observar que a medida que transcurre el tiempo, hay un aumento de la LVRPA, esto se debe a la relación utilizada, y además de la cantidad de fotones que inciden en el sistema de reacción para cada tiempo.

A partir de los datos de la figura 42, y utilizando la ecuación (14) se puede estimar el rendimiento cuántico en unidades de (M/minμEinsteins) y su dependencia con la velocidad de reacción, la cual se indica en la figura 43.

Figura 43. Velocidad de reacción como función del rendimiento cuántico. En línea punteada se indica cuando ambas variables no muestran ninguna diferencia para los tres catalizadores.



La figura 43 indica la dependencia de la velocidad en función del rendimiento cuántico. Se puede observar que un aumento en el rendimiento cuántico del sistema (el catalizador, y más exactamente el semiconductor TiO_2 es el responsable de la actividad fotónica del sistema) produce un aumento en la velocidad de reacción. Sin embargo, aunque para cuando el rendimiento cuántico se encuentra entre 0 y 0,000001 la velocidad de reacción difiere de manera significativa para cada catalizador, cuando pasa de este punto, la dependencia se vuelve lineal, y no se observa alguna diferencia entre los tres catalizadores, esto refuerza la hipótesis que “el rendimiento cuántico depende fuertemente de las propiedades de absorción y dispersión del semiconductor o la superficie a la cual se encuentra anclada nuestra unidad activa” además, junto a la sección 4.2.1 y 4.2.2 del presente libro, verifican y validan los tres planteamientos hipotéticos planteados y enmarcados en esta investigación.

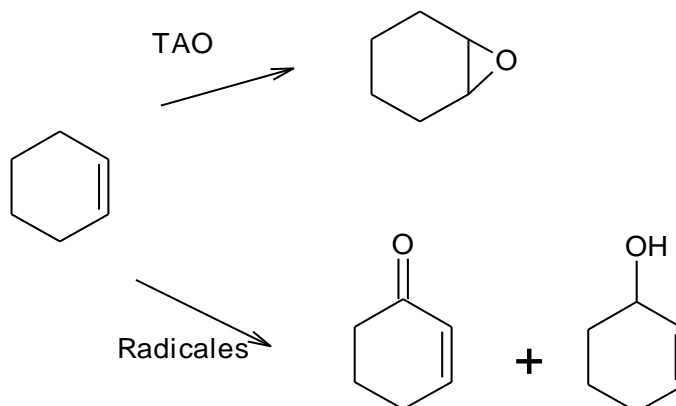
7.3 Reacción de Oxidación

Debido a la actividad catalítica observada para los catalizadores AcMo/TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ en la oxidación de la PPh_3 , y con el objetivo de establecer el posible mecanismo oxidativo, se decidió estudiar otra reacción modelo: la oxidación del Ciclohexeno.

Esta molécula ha sido estudiada en nuestro grupo de investigación por *Martínez et Al* ^[13] y se ha reportado dos mecanismos diferentes para su oxidación: Un mecanismo por vías radicales de Haber-Weiss ^[83] mostrado en el esquema 11, y otro por transferencia de átomos de oxígeno, reportado por *Krishna et Al* ^[83] el cual se indica en el esquema 12.

Según lo anterior se ha sugerido que cuando el Ciclohexeno se oxida por vía radicalaria se obtiene el respectivo alcohol (2-ciclohexen-1-ol) y cetona (2-ciclohexen-1-ona), mientras que por TAO foto-inducida se obtiene mayoritariamente el epóxido (epoxiciclohexano) (ver figura 44).

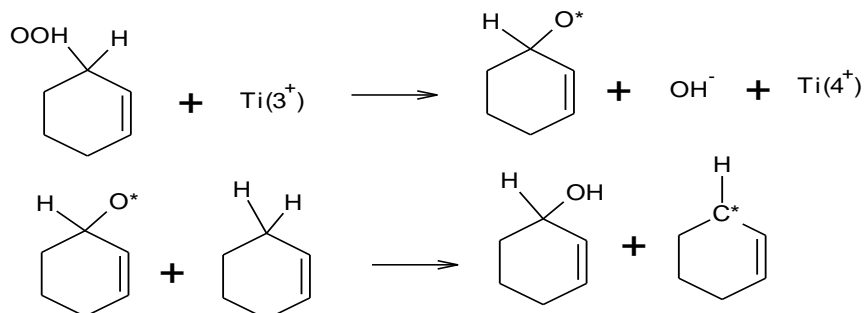
Figura 44. Productos de oxidación por vía radicales y TAO



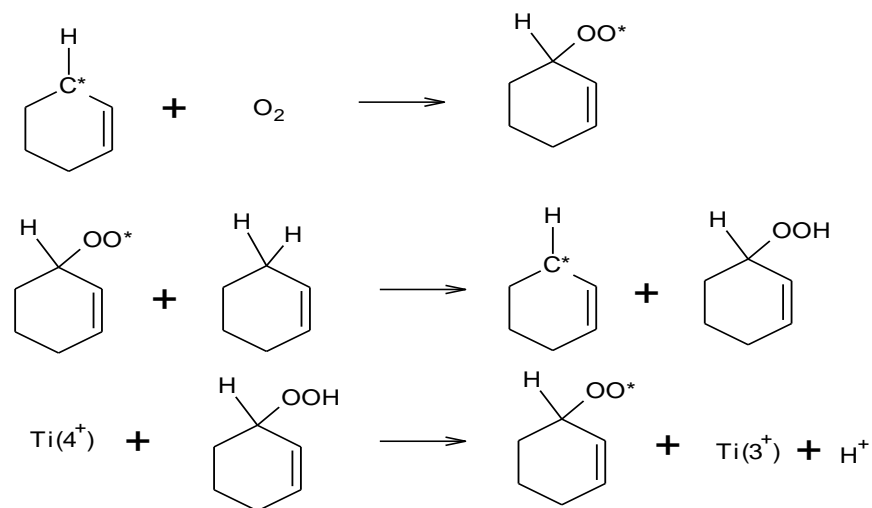
FUENTE: MARTÍNEZ, H. Modificado por el autor

Esquema 11. Mecanismo vía radicales para la oxidación del Ciclohexeno reportado por Haber-Weiss.

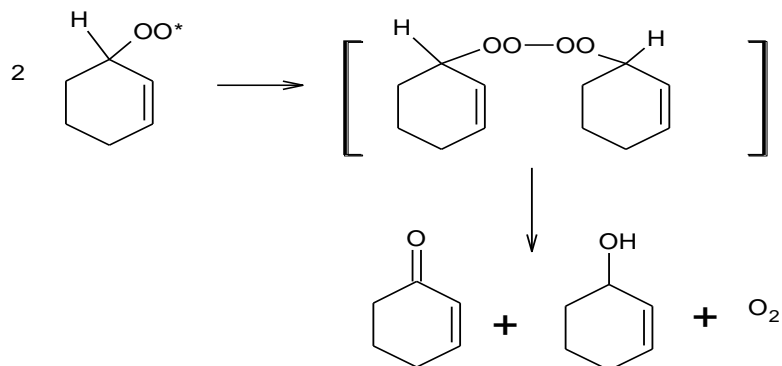
Iniciación



Propagación

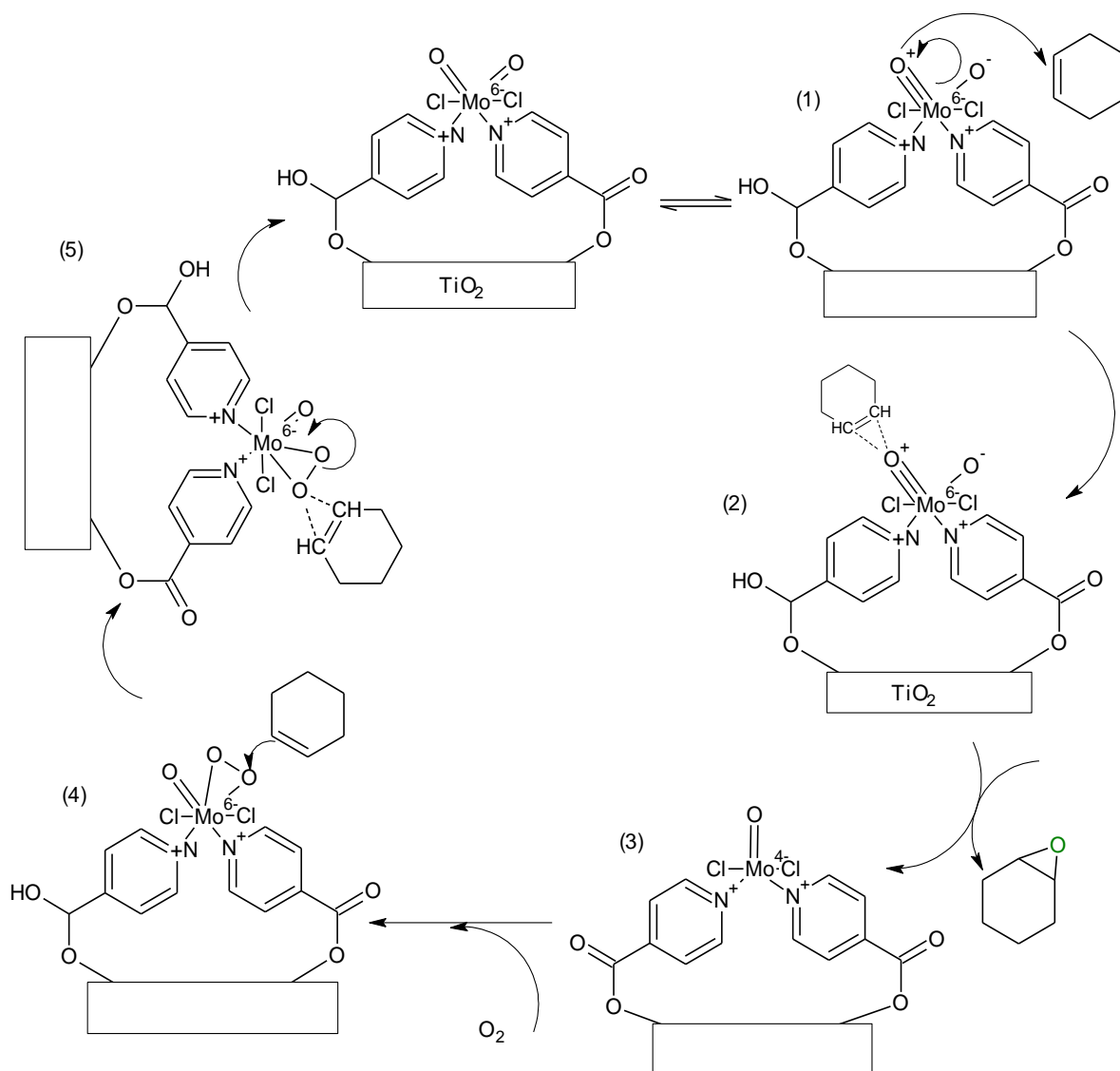


Terminación



FUENTE: Martínez, H. Modificado del autor.

Esquema 12. Esquema de oxidación TAO para la formación del epoxiciclohexano. El mecanismo comienza con el ataque del oxígeno al doble enlace del Ciclohexeno (1) formando un intermedio (2); luego de epoxidar, el centro metálico MoO₂ se reduce (3) de Mo (VI) a Mo (IV); este a su vez puede reaccionar con una molécula de O₂ para formar la unidad oxo-Peroxo de Mo (VI) (4). Finalmente, la unidad Oxo-peroxo puede transformar nuevamente una molécula de Ciclohexeno en epoxiciclohexano, y regenerarse a la unidad dioxo-Mo (5).

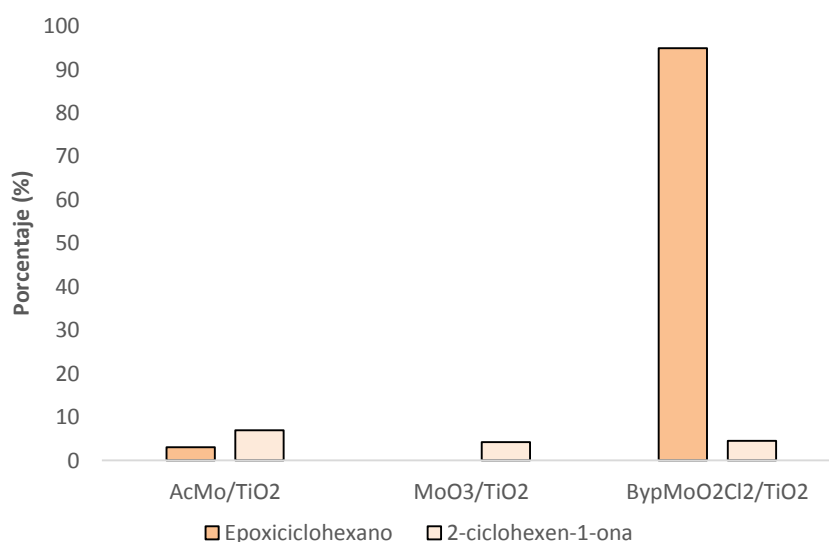


De esta manera, y con dos posibles rutas para la oxidación del Ciclohexeno, se pudo estudiar los posibles esquemas de oxidación de los tres catalizadores. Se pasó el Ciclohexeno por una columna sílica antes de la reacción con el fin de eliminar posibles radicales presentes. Se usó una solución 0.1 M (solvente: CH₃CN) y se tomaron 60 mg de catalizador. Previo a la irradiación se dejó 10 mL de la solución en atmósfera de nitrógeno y posteriormente se iluminó y se realizó un seguimiento durante 22 horas. Se usó la lámpara con un flujo fotónico de 321,54 μ Einstein/Lmin.

El seguimiento de los productos de oxidación se realizó mediante cromatografía de gases (HP 6890, con un detector FID y una columna HP-INNOWAX); el método cromatográfico usado se indica en el ANEXO 6 (junto con las curvas de calibración), y utilizando como estándar interno benceno (agregando 400 μ L de solución 0.1 M de benceno en CH₃CN).

Los resultados observados indican que la selectividad de los productos de oxidación para el catalizador BypMoO₂/TiO₂ corresponden 94,87% para el epoxiciclohexano, mientras un 4,56% para 2-ciclohexen-1-ona. Por otro lado, el único producto obtenido con el catalizador MoO₃/TiO₂ corresponde a 2-ciclohexen-1-ona (4,24%), y para el catalizador AcMo/TiO₂ una mezcla entre epoxiciclohexano (3,07%) y 2-ciclohexen-1-ona (6,99%), todo esto se puede observar en la figura 45.

Figura 45. Selectividad de los catalizadores hacia el epoxiciclohexano, y 2-ciclohexen-1-ona.



Adicionalmente, los resultados indican que al cabo de 22 horas de reacción, el porcentaje de conversión es mayor para el catalizador $\text{BypMoO}_2\text{Cl}_2/\text{TiO}_2$, alrededor de 99,43%, mientras que para los otros dos alcanza solo el 4,24% y 10,07% respectivamente ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y AcMo/TiO_2).

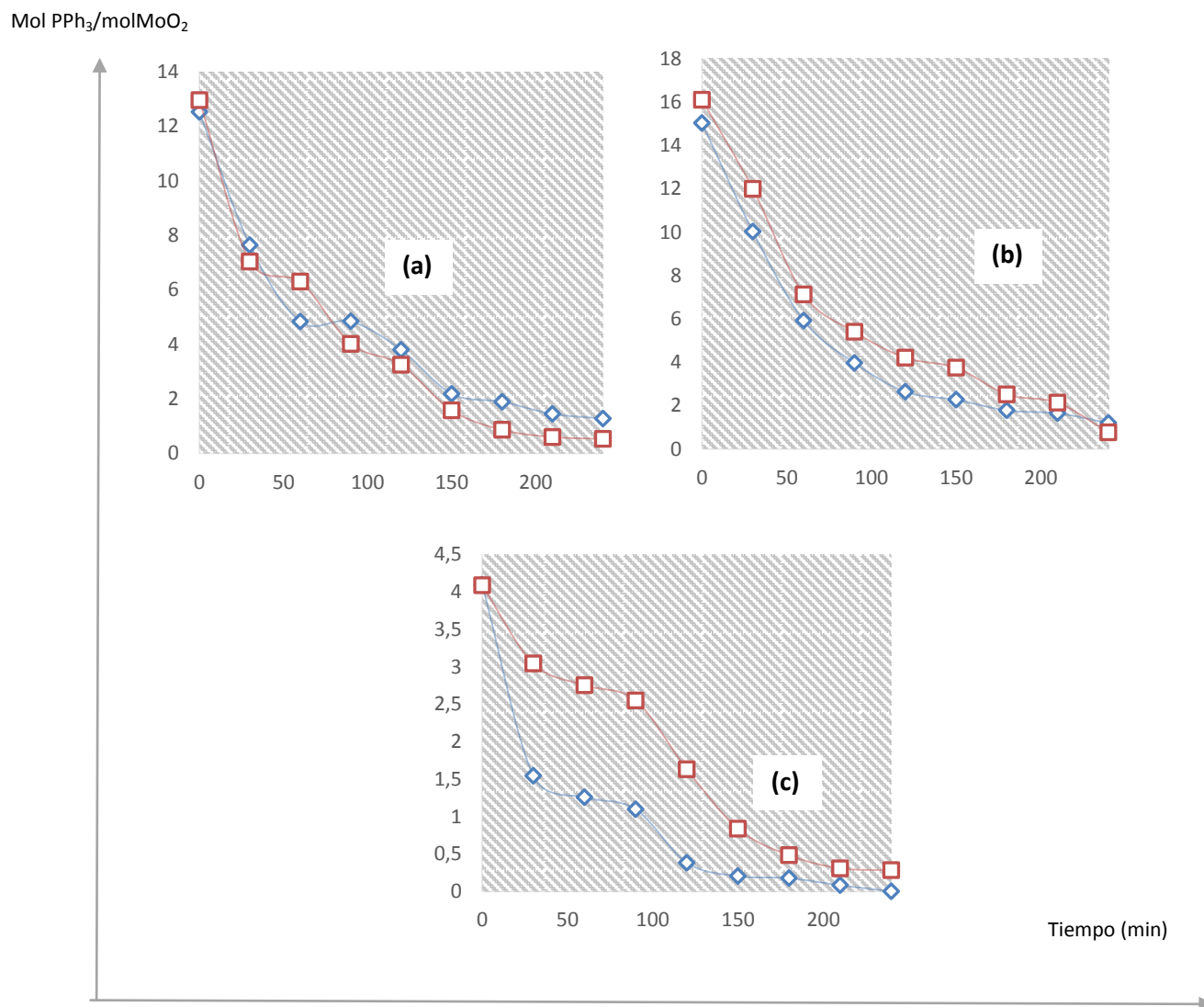
Los resultados mencionados son concordantes con el hecho que “el catalizador $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$ sigue un mecanismo TAO para la oxidación, mientras que los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y AcMo/TiO_2 sigue un mecanismo por vía radicales libre”. Aunque no se determinaron las constantes de velocidad para esta reacción en cada catalizador para la oxidación del Ciclohexeno, se podría indicar que la formación del epóxido sigue el esquema 13. Aquí se resalta el hecho que el ligando bipyridina, que establece la conexión entre el dioxoMo y la superficie de TiO_2 favorece la conducción electrónica y el flujo electrónico proveniente de la banda de conducción que puede dirigirse al orbital antienlazante del enlace Mo-O y por consiguiente favorece la salida del oxígeno hacia el sustrato debido a una disminución del orden de enlace.

En el caso de los otros catalizadores (AcMo/TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) no presentan un ligando conductor y por lo tanto no hay un flujo electrónico para favorecer la salida del oxígeno del óxido de molibdeno, y en este caso el electrón de la banda de conducción podría ser absorbido por el O_2 , formando el anión superóxido, especie oxidante pero su cinética es lenta, con respecto a la cinética TAO ($\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$), en la cual la conversión hacia el óxido es casi completa.

7.4 Reuso de los catalizadores

Con el objetivo de evaluar la estabilidad del catalizador (reuso), se realizó el siguiente ensayo: después de cada reacción con la lámpara “1” se separó el sólido de la solución resultante y se lavó con acetona; posteriormente se secó y se evaluó nuevamente en la reacción utilizando una nueva solución $1,0 \times 10^{-2}$ M de PPh_3 en CH_3CN . Se usó el mismo procedimiento: una hora previa en atmósfera de nitrógeno, luego se iluminó con la lámpara “1” durante 240 minutos. Las relaciones de moles de PPh_3 por mol de MoO_2 para cada catalizador, se indica en la figura 48.

Figura 46. Disminución de la fosfina durante el reuso de cada catalizador (a): $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$, (b): AcMo/TiO_2 , (c): $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. En trazo rojo se indica el primer uso, mientras en trazo azul se indica el segundo uso.



Se puede observar que en el caso de $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$ y AcMo/TiO_2 las diferencias durante el reuso son pequeñas, comparadas en el caso de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, donde se observó una pérdida importante de actividad, la cual está asociada a la lixiviación del Mo.

Por otro lado, las constantes de velocidad, indican un cambio significativo para el catalizador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$ en comparación al AcMo/TiO_2 . (Ver tabla 13)

Tabla 13. Constantes específicas de velocidad experimentales para cada catalizador, en su primer y segundo uso.

Catalizador	PRIMER USO	SEGUNDO USO
	$k_{\text{especifica}} \pm \Delta k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{especifica}} \pm \Delta k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
BypMoO ₂ /TiO ₂	0,0139±0,0050	0,0090±0,0047
AcMo/TiO ₂	0,0110±0,0042	0,0100±0,0048
MoO ₃ /TiO ₂	0,0120±0,0034	0,0080±0,0041

8. CONCLUSIONES

La síntesis de los catalizadores BypMoO₂/TiO₂, AcMo/TiO₂ y MoO₃/TiO₂ se realizó, por diferentes métodos convencionales y empíricos, que permitieron el anclaje directo del molibdeno a la superficie del TiO₂, así como del complejo 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina-(MoO₂Cl₂). La caracterización química indicó el anclaje en el caso del BypMoO₂/TiO₂ y MoO₃/TiO₂, sin embargo, el catalizador AcMo/TiO₂, no presenta señales evidenciables que demuestre que la unidad "ácido molíbdico" se encuentre anclada, es por ello que se habla de una "dispersión" parcial sobre el TiO₂, lo que puede reflejarse en la actividad fotocatalítica para la oxidación de la PPh₃.

Por otro lado, los espectros UV-Vis (reflectancia difusa) mostraron un band-gap de 3.82 eV, que indicó la naturaleza semiconductor de los catalizadores; finalmente, las propiedades texturales y la cantidad de Mo (unidad activa) fueron evaluados y se halló una mayor área superficial para el catalizador BypMoO₂/TiO₂, mientras un menor valor para los catalizadores cuya unidad activa no contiene un ligando bipiridinico. Sin embargo, se encontró que para éste (BypMoO₂/TiO₂) la cantidad de mmol de Mo por gramo de catalizador está en menor proporción al igual que el catalizador AcMo/TiO₂, con respecto al MoO₃/TiO₂.

El flujo fotónico fue determinado a partir de las medidas experimentales obtenidas utilizando como actinómetro químico la sal de Reinecke (K [Cr (NH₃)₂(NCS)₄]), la cual en disolución acuosa y en presencia de luz UV-Vis permite la salida del ion isotiocianato, el cual es cuantificable y en presencia de ion ferroso, la aproximación de la cantidad de fotones por unidad de tiempo y unidad de volumen.

Adicionalmente, la comparación entre las dos lámparas utilizadas permitió deducir que el cambio en el flujo fotónico se debe especialmente a la potencia de cada una, además de los factores externos como son el diseño del foto-reactor, pH, y temperatura (los cuales no variaron).

El estudio cinético de la reacción TAO usando como reacción modelo la oxidación de la PPh_3 fue estudiada, y se verificó que un aumento en el flujo fotónico, así como en la concentración inicial de PPh_3 , produce un aumento en la velocidad de reacción. Sin embargo, no todos los catalizadores siguieron un mecanismo TAO.

El catalizador que sigue un mecanismo TAO foto-inducido es el $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$, debido a la presencia del ligando bipyridina que favorece la transferencia electrónica y permite la oxidación TAO, en cambio, los otros sistemas (AcMo/TiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) siguen un mecanismo diferente de oxidación (probablemente por vía radicalica). Esto se evidenció por la actividad y selectividad en la oxidación del Ciclohexeno, formándose el epóxido cuando se usó $\text{BypMoO}_2/\text{TiO}_2$ como producto de la reacción TAO, en cambio los otros catalizadores se obtienen producto de oxidación vía radical.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J, Caradonna. , J, Rabindra. R, Holm. En: Journal of American Society. Vol.110, **1998**, p. 2139-2144.
- [2] R, Holm. En: Coordination Chemical Review. Vol. 191, **1998**, p.178-180.
- [3] A, Majumdar. S, Sarkar. En: Coordination Chemical Review. Vol.225, **2011**, p. 1039-1054.
- [4] R, Schrock. C, Czekellius. En: Journal of Organic Chemistry. Vol. 349, **2007**, p. 55-77.
- [5] M, JIA. A, Seifert. W, THIEL. En: Journal of Chemical Materials. Vol.15, **2003**, p. 2174-2180.
- [6] V, Kandepi. A, DA Costa. E, Peris. B, Boyo. En: Organometallics. Vol. 28, **2009**, p. 4544-4549.
- [7] A, Martins. C, Romal. M, Abrantes. M, Azevedo. J, Cui. A, Dias. M, Duarte. A, Lemos. T, Lourenco. R, Poli. En: Organometallics. Vol.24, **2005**, p.2582-2589.
- [8] YANDULOV, D.; SCHROCK, R. J. Am. Chem. Soc. 124, **2002**, 6252-6253.
- [9] BARLAN, A.; BASAK, A.; YAMAMOTO, H. Angewandte chemie. 118, **2006**, 5981-5984.
- [10] ROSE, D.; MARESCA, K.; NICHOLSON, T.; DAVINSON, A.; GONES, A.; BABICH, J.; FISCHMAN, A.; GRAHAM, W.; DeBORD, J.; ZUBIETA, J. J. Inorg. Chem. 37, **1998**, 2701-2716.
- [11] MALCOMSON, S.; MEEK, S.; SATTELY, E.; SCHROCK, R.; HOVEYDA, A. Nature. 456, **2008**, 933-937.
- [12] ARZOUMANIAN, H. Coord. Chem. 178, **1998**, 191-202.
- [13]HOLM, R; KENEPHOL, P; SOLOMON, E. Chem. Rev. **1996**, 96, 2239.
- [14] ARZOUMANIAN, H.; KRENTZIEN, H.; TERUEL, H. J. Chem. Soc.**1991**, 55.
- [15]ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H. New. J. Chem. **1996**, 699.

- [16] CASTELLANO, N. Estudio del efecto de ligandos N-heterociclos insaturados en la oxo-transferencia fotoinducidas de complejos del tipo $\text{MoO}_2\text{Ln/TiO}_2$. Tesis doctoral. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. **2010**.
- [17] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. Nature **1980**, 285,311.
- [18] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. J. Am Chem. Soc. **1982**, 104,448.
- [19] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. J. Am Chem. Soc. **1982**, 104, 3287.
- [20] MINELLI, M.; YAMANOUCI, K. J.H.; ENEMARK, P.; KAUL, B.B; SPENCE, J.T. J. Inorg. Chem. **1984**, 105. 3396.
- [21] TERUEL, N.; SIERRALTA, A. J. Mol. Cat. Cat. A.: Chem. **1996**, 107, 379.
- [22] BARROW, M. Química física para las ciencias de la vida. Editorial Reverté S.A. **1976**.
- [23] LEVINE, I. Fisicoquímica. Mc Graw-Hill Latinoamericana S.A. **1981**.
- [24] HARRIS, G. Cinética química. Editorial Reverté S.A. **1973**.
- [25] ROJAS J. Elementos de cinética química. Departamento de ingeniería química Universidad Nacional de Colombia, facultad de ingeniería y arquitectura
- [26] ALFANO, O.; ROMERO, R.; CASSANO, A. A. Chem. Eng. Sci. 40, **1985**, 2119-2127.
- [27] MESA, J.; MACHUCA, F.; MUESSES, M. Información tecnológica. 23, **2012**, 33-42.
- [28] ALFANO, O. Chem. Res. 34, **1995**, 488-499.
- [29] OMO, A.; FITZPATRICK, P. Cat. 3, **2013**, 189-218.
- [30] CANDAL R.; BILMES S.; BLESAS M. "Semiconductores con actividad fotocatalítica" in: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". M. B., editor. CYTED, **2001**. pp. 79-101.
- [31] GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. **2000**); p. 211-216.
- [32] STANLEY, W. Cinética de las reacciones químicas. Aguilar. **1965**
- [33] OCTAVE, L. Chemical Reaction Engineering. Third edition. John Wiley & Sons. **1999**.

- [34] KEITH, L. Chemical Kinetics. Second Edition. Tata McGraw-Hill Publishing Company LTD. **1978**
- [35] LOGAN, S. Fundamentos de cinética química. Addison Wesley. **2000**.
- [36] MARK, D.; ROBERT, D. Fundamental of Chemical Reaction Engineering. McGraw-Hill. **2003**.
- [37] DUARTE, A. Evaluación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Monod. Ingeniería e investigación, No.33.
- [38] GEOFFROY, A. Eigenbrot. J. Inorg. Chem. 15, **1976**, 2310–2311.
- [39] HERRMANN, J. Applied Catalysis B: Environmental. 99, **2010**, 461-468.
- [40] OHTANI, B.; MAHANEY, P.; ABE, L. J. Photochemistry and photobiology A: chemistry. 216, **2010**, 179-182.
- [41] LOPEZ, J.; VILLABONA, E. Efecto de las propiedades ópticas y superficiales del TiO₂ dopado con La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, y Gd en la fotodegradación de cristal violeta naranjada de metilo. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander.
- [42] ARDILA, L.; FUENTES, S. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno n-TiO₂. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander.
- [43] BRASLAVSK, S.; HOUK, K. Glossary and terms used in photochemistry. Pure and applied chemistry. 60, **1998**, 1055-1106.
- [44] MORRIS, N.; SUZUKI, M.; MALLOUK, T. J. phys. chem. 108, **2004**, 9115-9119.
- [45] REYNOLDS, M.; BERG, J.; HOLM, R. J. Inorg. Chem. 23, **1984**, 3057-3062.
- [46] HE, H.; GAO, Y.; SHI, Q. National library of medicine. 23, **2003**, 9-13.
- [47] BASU, P.; KAIL, B.; ADAMS, A.; NEMYKIN, V. National institute of health. 42, **2013**, 3071-3081.
- [47] HERRMANN, J. *J. photochemical and photobiology A: Chemistry*. 216, **2010**, 85-93.
- [48] HERMANN, J. *App. Cat. B: Environmental*. 99, **2010**, 461-468.

- [49] LOZADA, OSCAR. *Reacciones de oxo-transferencia foto-catalizadas por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato- 2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportados sobre TiO₂ mesoporoso*. Tesis pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander, **2009**.
- [50] CASTELLANO, NELSON. *Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los complejos 1-10-fenantrolina-dibromo-dioxo-molibdeno (VI) y 1,10-fenantrolina-dicloro-dioxo-molibdeno (VI)*. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander, **2005**.
- [51] SÁNCHEZ, MARIBEL; FLÓREZ, CARLOS. *Foto-oxidación catalítica de R-(+)-limoneno por el dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportado en dióxido de titanio (degusa P-25) (MoO₂/TiO₂-P-25)*. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de santander, **2009**.
- [52] CASTELLANO, NELSON. *Estudio del efecto de ligando N-heterociclos insaturados en la oxo-transferencia fotoinducida de complejos del tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂*. Tesis de doctorado en química, escuela de química, Universidad Industrial de Santander, **2010**.
- [53] CASTELLANO, NELSON; MARTÍNEZ, FERNANDO; PÁEZ, EDGAR; ZIARELLI, FABIO Y ARZOUMANIAN, H. *Inorg. Chem.* **2011**.
- [54] CAMARGO, D. *Diseño y evaluación de un sistema de reacción fotocatalítico para la descontaminación de aguas residuales*. Tesis de pregrado. Facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, Bucaramanga, **2005**.
- [55] PÁEZ. C. *Transferencia de átomos de oxígeno foto-catalizada por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2.2'-bipiridina) de Molibdeno VI Anclados al TiO₂*. Tesis doctoral. Escuela de Química, facultad de ciencias, universidad Industrial de Santander, **2007**.
- [56] J, ANGRINO; J, CARDONA. *Efecto del tamaño de reactores solares cpc's sobre la degradación fotocatalítica heterogénea de fenol*. Tesis de pregrado en ingeniería química. Escuela de ingeniería química, faculta de ingeniería, Universidad del valle, Santiago de Cali, **2011**.
- [57]J, MESA; F, MACHUCA; M, MUESES. *Información tecnológica*. 23, **2012**, 33-42.
- [58]O, CABRERA.; M, ALFANO.; A, CASSANO. *J Phys. Chem.* 100, **1996**, 51.

- [59] H, MARTÍNEZ.; C, MARÍA. *Epoxidación foto-inducida del ciclohexeno, cicloocteno, y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro- (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportado sobre TiO₂*. Tesis de pregrado, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, **2012**.
- [60] W, TANG. *Physicochemical Treatment of Harzardous wastes*. Taylor & Francis, **2003**, 51.
- [61] G, RUOMEI. ; D, HO. ; D, TIMOTHY. ; K, DAISY. ; F, NESTOR. ; S, OEMER. ; S, MATTHIAS. *Org. Lett.* 3, **2001**, 3719-3722.
- [62] LEE, T.S.; KOLTHOFF, I.M.; LEUSSING D.L. *J. Am. soci.* 70, **1948**, 2348.
- [63] SCHILT, A.A. *J. Chem. Soc.* 85, **1963**, 904.
- [64] MASON, S.F.; NORMAN, B. *J. Chem. Phys.* 2, **1968**, 22.
- [65] OGURA, K.; URABE, H.; YOSINO, T. *Electrochemical. Acta* 22, **1977**, 285.
- [66] ZHANG, C.; HARUYANA, T.; KOBATAKE, E.: AIZAWA M. *Analytical chemistry.* 408, **2000**, 225.
- [67] BENCINI, A.; BIANCHI, A.; FORNASARI, P.; GIORGI, C.; PAOLETTI, P.; VALTANCOLI, B. *Polyhedron.* 21, **2002**, 1329.
- [68] KAR, S.; MILLER, T.A.; CHAKRABORTY, S.; SARKAR, B.; PRADHAN, B.; SINHA, R.K.; KUNDU, T.; WARD, M.; LAHIRI, G.K. *J. Chem. Soc. dalton trans.* **2003**,2595.
- [69] SAMMES, P.G. ; YAHIOGLU. G. ; *Chem. Soc. Rev.* 26, **1994**, 327.
- [70] McWHINNIE, W.R.; *Coord. Chem. Rev.* 5, **1970**, 293.
- [71] ROESKY, H.W.; ANDRUH, M. *Cood. Chem. Rev.* 236, **2003**, 91.
- [72] ZE-HUA, L.; CHUNG-YING, D.; JI-HU, L.; YU-HUA, M.; XIAO-ZONG, Y. *New. J. Chem.* 24, **2001**, 1057.
- [73] POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. *Catal. Today.* 39, **1997**, 219-231.
- [74] C. NELSON. *Estudio del efecto de ligando N-heterociclos insaturados en la oxo-transferencia fotoinducida de complejos del tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂*. Tesis de

doctorado en química, escuela de química, Universidad Industrial de Santander, 2010.

[75] SANTOS, J. G.; MELO, E. E.; CUNHA, J. W. D.; OGASAWARA, T. *Natal*. **2002**, 71-76.

[76] CHATTERJEE, D.; MAHATA, A.; *Catal. Comm.* **2**, **2001**, 1-3

[77] SHARMA, K. K.; ASEFA, T.; *Ange. Chem. Int. Ed.* **46**, **2007**, 2879.

[78] SHARMA, K.K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R.P.; OUELETTE, W.; ASEFA, T. *J. Am. Soc.* **130**, **2008**, 218.

[79] MURPHY, A.B. *Energy Materials & Solar Cells.* **91**, **2007**, 1334.

[80] PANKOVE, J.I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover publications, inc, **1971**, 37-42.

[81] LIXIA, Z.; LIJUAN, Z.; MEIXIANG, W. *Eur. Polym. J.* **44**, **2008**, 2040-2045.

[82] HILLEROVA, E.; ZDRAZIL, M. *App. Cat. A: General.* **138**, **1996**, 13-26.

[83] KOMANDUR, V.; THALLADA, B.; GURRAM, KISHAN. ; VEERAMACHAENI, V. *J. Phys. Chem. B.* **102**, **1998**, 3936-3940.

[84] LE PAGE, J.; CASYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRAANCK, J. P.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL, R.; SUGIER, A.; VAN LANDERGHEN, H. in *Applied heterogeneous catalysis. "Manufacture. Use of solid catalysts"*, Technip Editions, Paris, **1987**.

[85] MESTL, G.; RUIZ, P.; DELMON, B.; KNOZINGER, H. *J. Phys. Chem.* **98**, **1994**, 11269-11275.

[86] RAMIS, G.; BUS, G.; LORENZELL, V. *J. Phys. Chem*, 1989.

[87] CHARY, K.; BHASKAR, T.; KISHAN, G.; VIJAYAKUMAR. *J. Phys. Chem.* **102**, **1998**, 3936-3940.

[88] Krestonosich, S. Jiménez, J. *Los rendimientos cuánticos de varias reacciones fotoquímicas en sistemas areno-aminas*. Facultad de ingeniería, Universidad de Carabobo.

[89] Mezerhane A., Claret. *Fotorreacciones de compuestos aromáticos simples con ciertas alilaminas*. Tesis de Grado, Escuela de Química, Universidad de Carabobo.

[90] Schwarxz, P.; Turro, N., *J. Phys. Chem B.* 101, **1997**, 7127.

[91] Mesa, J.; Machuca, F.; Mueses, M. Efecto de la dispersión sobre el rendimiento cuántico en la degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético. *Inf. Tech.* Vol 23(3), **2012**, 33-42.

[92]SEPONE, N.; SALINARIO, A, A. *Pure Applied Chemical.* 71, **1990**, 303.

[93]SALINARO, A.; EMELINE, A; ZHAO, J; HIDAKA, H.; RYABCHUK, V.; SERPONE, N. *Pure Applied Chemical.* 71, **1999**, 321.

BIBLIOGRAFÍA

ARDILA, L.; FUENTES, S. Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno n-TiO₂. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander.

ALFANO, O. Chem. Res. 34, **1995**, 488-499.

ALFANO, O.; ROMERO, R.; CASSANO, A. A. Chem. Eng. Sci. 40, **1985**, 2119-2127.

A, Martins. C, Romal. M, Abrantes. M, Azevedo. J, Cui. A, Dias. M, Duarte. A, Lemos. T, Lourenco. R, Poli. En: Organometallics. Vol.24, **2005**, p.2582-2589.

A, Majumdar. S, Sarkar. En: Coordination Chemical Review. Vol.225, **2011**, p. 1039-1054.

ARZOUMANIAN, H. Coord. Chem. 178, **1998**, 191-202

ARZOUMANIAN, H.; KRENTZIEN, H.; TERUEL, H. J. Chem. Soc. **1991**, 55.

ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H. New. J. Chem. **1996**, 699.

BARLAN, A.; BASAK, A.; YAMAMOTO, H. Angewandte chemie. 118, **2006**, 5981-5984.

BARROW, M. Química física para las ciencias de la vida. Editorial Reverté S.A. **1976**.

BRASLAVSK, S.; HOUK, K. Glossary and terms used in photochemistry. Pure and applied chemistry. 60, **1998**, 1055-1106.

BASU, P.; KAIL, B.; ADAMS, A.; NEMYKIN, V. National institute of health. 42, **2013**, 3071-3081.

BENCINI, A.; BIANCHI, A.; FORNASARI, P.; GIORGI, C.; PAOLETTI, P.; VALTANCOLI, B. *Polyhedron*. 21, **2002**, 1329.

CAMARGO, D. *Diseño y evaluación de un sistema de reacción fotocatalítico para la descontaminación de aguas residuales*. Tesis de pregrado. Facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, Bucaramanga, **2005**.

- CANDAL R.; BILMES S.; BLESA M. "Semiconductores con actividad fotocatalítica" in: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea". M. B., editor. CYTED, **2001**. pp. 79-101.
- CASTELLANO, N. Estudio del efecto de ligandos N-heterociclos insaturados en la oxo-transferencia fotoinducidas de complejos del tipo $\text{MoO}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$. Tesis doctoral. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. **2010**.
- CASTELLANO, NELSON. *Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los complejos 1-10-fenantrolina-dibromo-dioxo-molibdeno (VI) y 1,10-fenantrolina-dicloro-dioxo-molibdeno (VI)*. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander, **2005**.
- CASTELLANO, NELSON; MARTÍNEZ, FERNANDO; PÁEZ, EDGAR; ZIARELLI, FABIO Y ARZOUMANIAN, H. Inorg. Chem. **2011**.
- CHARY, K.; BHASKAR, T.; KISHAN, G.; VIJAYAKUMAR. *J. Phys. Chem.* 102, **1998**, 3936-3940.
- CHATTERJEE, D.; MAHATA, A.; *Catal. Comm.* 2, **2001**, 1-3
- DUARTE, A. Evaluación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Monod. Ingeniería e investigación, No.33.
- G, RUOMEI. ; D, HO. ; D, TIMOTHY. ; K, DAISY. ; F, NESTOR. ; S, OEMER. ; S, MATTHIAS. *Org. Lett.* 3, **2001**, 3719-3722.
- GEOFFROY, A. Eigenbrot. *J. Inorg. Chem.* 15, **1976**, 2310–2311.
- GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. **2000**); p. 211-216.
- H, MARTÍNEZ.; C, MARÍA. *Epoxidación foto-inducida del ciclohexeno, cicloocteno, y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro- (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportado sobre TiO_2* . Tesis de pregrado, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, **2012**.
- HARRIS, G. Cinética química. Editorial Reverté S.A. **1973**.
- HOLM, R; KENEPHOL, P; SOLOMON, E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239.
- HE, H.; GAO, Y.; SHI, Q. *National library of medicine.* 23, **2003**, 9-13.

- HERRMANN, J. Applied Catalysis B: Environmental. 99, **2010**, 461-468.
- HERRMANN, J. *J. photochemical and photobiology A: Chemistry*. 216, **2010**, 85-93.
- HERMANN, J. *App. Cat. B: Environmental*. 99, **2010**, 461-468.
- HILLEROVA, E.; ZDRAZIL, M. *App. Cat. A: General*. 138, **1996**, 13-26.
- J, ANGRINO; J, CARDONA. *Efecto del tamaño de reactores solares cpc's sobre la degradación fotocatalítica heterogénea de fenol*. Tesis de pregrado en ingeniería química. Escuela de ingeniería química, facultad de ingeniería, Universidad del valle, Santiago de Cali, **2011**.
- J, CARADONNA. , J, RABINDRA. R, HOLM. En: Journal of American Society. Vol.110, **1998**, p. 2139-2144.
- J, MESA; F, MACHUCA; M, MUESES. *Información tecnológica*. 23, **2012**, 33-42.
- KAR, S.; MILLER, T.A.; CHAKRABORTY, S.; SARKAR, B.; PRADHAN, B.; SINHA, R.K.; KUNDU, T.; WARD, M.; LAHIRI, G.K. *J. Chem. Soc. dalton trans*. **2003**,2595.
- KEITH, L. Chemical Kinetics. Second Edition. Tata McGraw-Hill Publishing Company LTD. **1978**
- KOMANDUR, V.; THALLADA, B.; GURRAM, KISHAN. ; VEERAMACHAENI, V. *J. Phys. Chem. B*. 102, **1998**, 3936-3940.
- KRESTONOSICH, S. JIMÉNEZ, J. *Los rendimientos cuánticos de varias reacciones fotoquímicas en sistemas areno-aminas*. Facultad de ingeniería, Universidad de Carabobo.
- LEE, T.S.; KOLTHOFF, I.M.; LEUSSING D.L. *J. Am. soci*. 70, **1948**, 2348.
- LE PAGE, J.; CASYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRAANCK, J. P.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL, R.; SUGIER, A.; VAN LANDERGHEN, H. in Applied heterogeneous catalysis. "Manufacture. Use of solid catalysts", Technip Editions, Paris, **1987**.
- LEVINE, I. Fisicoquímica. Mc Graw-Hill Latinoamericana S.A. **1981**.
- LIXIA, Z.; LIJUAN, Z.; MEIXIANG, W. *Eur. Polym. J*. 44, **2008**, 2040-2045.
- LOGAN, S. Fundamentos de cinética química. Addison Wesley. **2000**.

LOPEZ, J.; VILLABONA, E. Efecto de las propiedades ópticas y superficiales del TiO₂ dopado con La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, y Gd en la fotodegradación de cristal violeta naranjada de metilo. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander.

LOZADA, OSCAR. *Reacciones de oxo-transferencia foto-catalizadas por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato- 2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportados sobre TiO₂ mesoporoso*. Tesis pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de Santander, **2009**

M, JIA. A, Seifert. W, THIEL. En: Journal of Chemical Materials. Vol.15, **2003**, p. 2174-2180.

MALCOMSON, S.; MEEK, S.; SATTELY, E.; SCHROCK, R.; HOVEYDA, A. Nature. 456, **2008**, 933-937.

MARK, D.; ROBERT, D. Fundamental of Chemical Reaction Engineering. McGraw-Hill. **2003**.

MASON, S.F.; NORMAN, B. *J. Chem. Phys.* 2, **1968**, 22.

McWHINNIE, W.R.; *Coord. Chem. Rev.* 5, **1970**, 293.

MESA, J.; MACHUCA, F.; MUESSES, M. Información tecnológica. 23, **2012**, 33-42.

MESA, J.; MACHUCA, F.; MUESSES, M. Efecto de la dispersión sobre el rendimiento cuántico en la degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético. Inf. Tech. Vol 23(3), **2012**, 33-42.

MESTL, G.; RUIZ, P.; DELMON, B.; KNOZINGER, H. *J. Phys. Chem.* 98, **1994**, 11269-11275.

MEZERHANE A., CLARET. *Fotorreacciones de compuestos aromáticos simples con ciertas alilaminas*. Tesis de Grado, Escuela de Química, Universidad de Carabobo

MINELLI, M.; YAMANOUCI, K. J.H.; ENEMARK, P.; KAUL, B.B; SPENCE, J.T. J. Inorg. Chem. **1984**, 105. 3396.

MORRIS, N.; SUZUKI, M.; MALLOUK, T. J. phys. chem. 108, **2004**, 9115-9119.

MURPHY, A.B. *Energy Materials & Solar Cells.* 91, **2007**, 1334.

O, CABRERA.; M, ALFANO.; A, CASSANO. J Phys. Chem. 100, **1996**, 51

OCTAVE, L. Chemical Reaction Engineering. Third edition. John Wiley& Sons. **1999**.

OGURA, K.; URABE, H.; YOSINO, T. *Electrochemical. Acta* 22, **1977**, 285.

OHTANI, B.; MAHANEY, P.; ABE, L. J. Photochemistry and photobiology A: chemistry. 216, **2010**, 179-182.

OMO, A.; FITZPATRICK, P. *Cat.* 3, **2013**, 189-218.

PÁEZ. C. *Transferencia de átomos de oxígeno foto-catalizada por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2.2'-bipiridina) de Molibdeno VI Anclados al TiO₂*. Tesis doctoral. Escuela de Química, facultad de ciencias, universidad Industrial de Santander, **2007**.

PANKOVE, J.I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover publications, inc, **1971**, 37-42.

POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. *Catal. Today*. 39, **1997**, 219-231.

R, HOLM. En: *Coordination Chemical Review*. Vol. 191, **1998**, p.178-180.

R, SCHROCK. C, CZEKELLIUS. En: *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 349, **2007**, p. 55-77.

RAMIS, G.; BUS, G.; LORENZELL, V. J. *Phys. Chem*, 1989.

RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *Nature* **1980**, 285,311.

RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *J. Am Chem. Soc.* **1982**, 104,448.

RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *J. Am Chem. Soc.* **1982**, 104, 3287.

REYNOLDS, M.; BERG, J.; HOLM, R. J. *Inorg. Chem.* 23, **1984**, 3057-3062.

ROESKY, H.W.; ANDRUH, M. *Cood. Chem. Rev.* 236, **2003**, 91.

ROJAS J. Elementos de cinética química. Departamento de ingeniería química Universidad Nacional de Colombia, facultad de ingeniería y arquitectura

ROSE, D.; MARESCA, K.; NICHOLSON, T.; DAVINSON, A.; GONES, A.; BABICH, J.; FISCHMAN, A.; GRAHAM, W.; DeBORD, J.; ZUBIETA, J. J. *Inorg. Chem.* 37, **1998**, 2701-2716.

SALINARO, A.; EMELINE, A; ZHAO, J; HIDAKA, H.; RYABCHUK, V.; SERPONE, N. *Pure Applied Chemical*. 71, **1999**, 321.

SAMMES, P.G. ; YAHIOGLU. G. ; *Chem. Soc. Rev.* 26, **1994**, 327.

SÁNCHEZ, MARIBEL; FLÓREZ, CARLOS. *Foto-oxidación catalítica de R-(+)-limoneno por el dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportado en dióxido de titanio (degusa P-25) (MoO₂/TiO₂-P-25)*. Tesis de pregrado, escuela de química, Universidad Industrial de santander, **2009**.

SANTOS, J. G.; MELO, E. E.; CUNHA, J. W. D.; OGASAWARA, T. *Natal*. **2002**, 71-76.

SCHILT, A.A. *J. Chem. Soc.* 85, **1963**, 904.

SCHWARXZ, P.; TURRO, N., *J. Phys. Chem B*. 101, **1997**, 7127.

SEPONE, N.; SALINARIO, A, A. *Pure Applied Chemical*. 71, **1990**, 303.

SHARMA, K. K.; ASEFA, T.; *Ange. Chem. Int. Ed.* 46, **2007**, 2879.

SHARMA, K.K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R.P.; OUELETTE, W.; ASEFA, T. *J. Am. Soc.* 130, **2008**, 218.

STANLEY, W. *Cinética de las reacciones químicas*. Aguilar. **1965**

TERUEL, N.; SIERRALTA, A. *J. Mol. Cat. Cat. A.: Chem.* **1996**, 107, 379.

V, KANDEPI. A, DA COSTA. E, PERIS. B, BOYO. En: *Organometallics*. Vol. 28, **2009**, p. 4544-4549.

W, TANG. *Physicochemical Treatment of Harzardous wastes*. Taylor & Francis, **2003**, 51

YANDULOV, D.; SCHROCK, R. *J. Am. Chem. Soc.* 124, **2002**, 6252-6253.

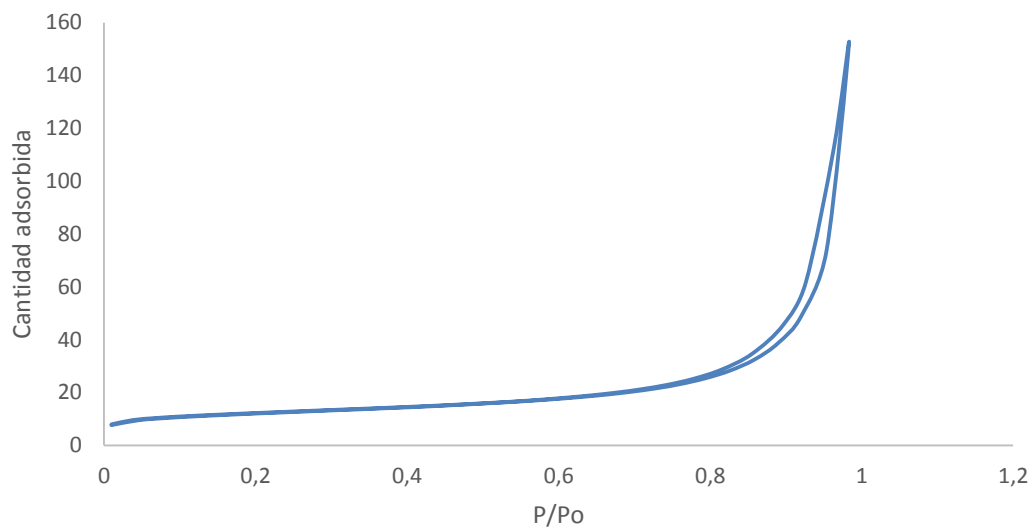
ZE-HUA, L.; CHUNG-YING, D.; JI-HU, L.; YU-HUA, M.; XIAO-ZONG, Y. *New. J. Chem.* 24, **2001**, 1057

ZHANG, C.; HARUYANA, T.; KOBATAKE, E.: AIZAWA M. *Analytical chemistry*. 408, **2000**, 225.

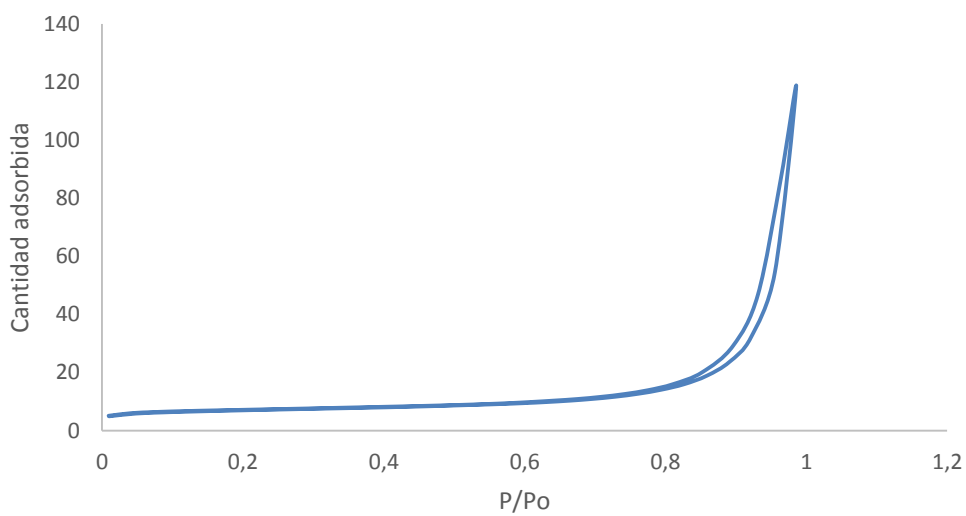
ANEXOS

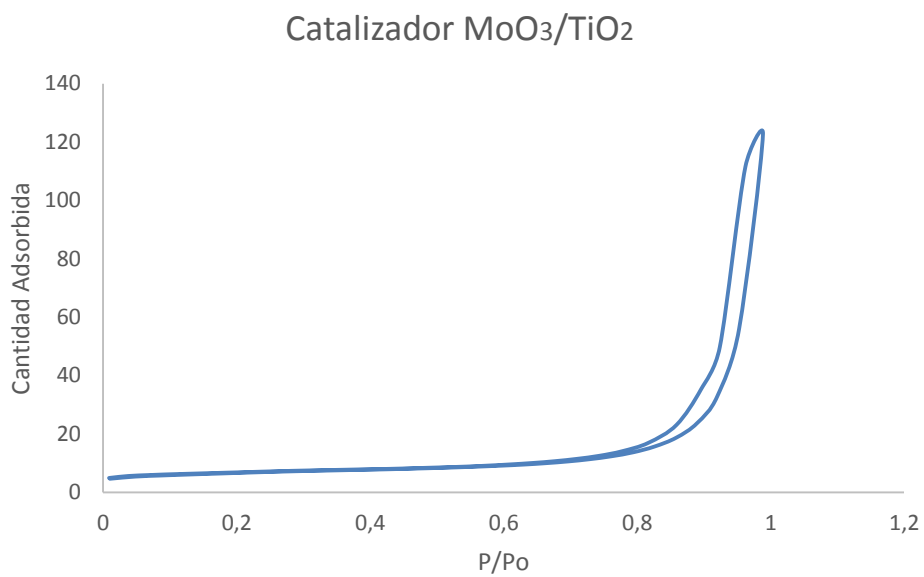
ANEXO A. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CADA CATALIZADOR, medidas por el método BET

Catalizador BypMoO₂/TiO₂



Catalizador AcMo/TiO₂

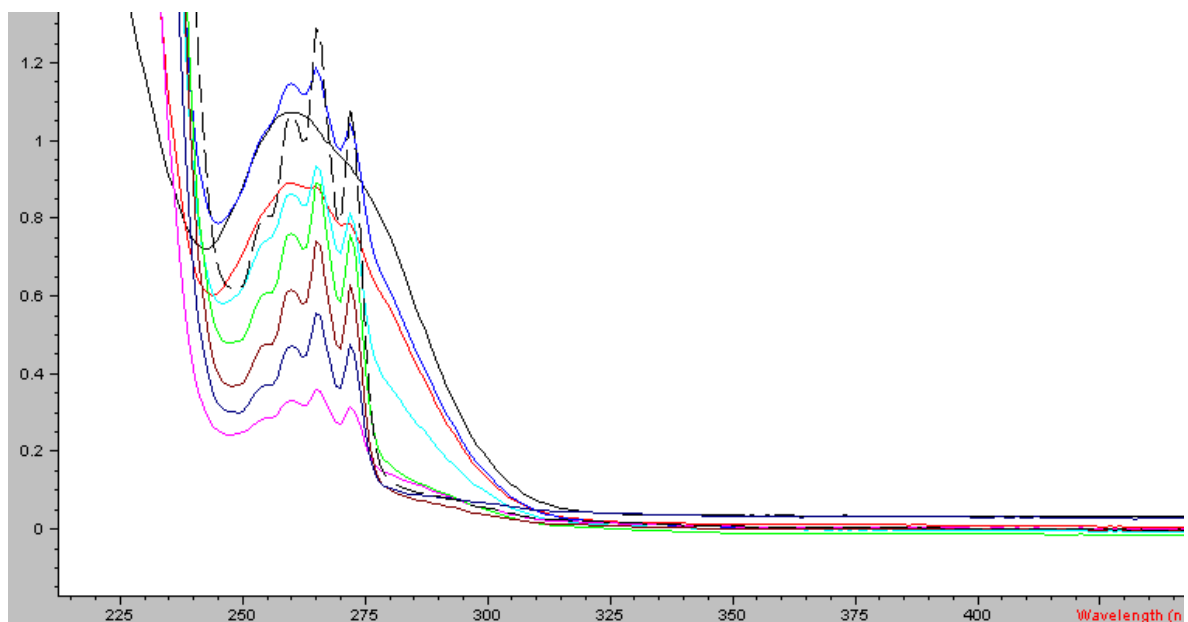
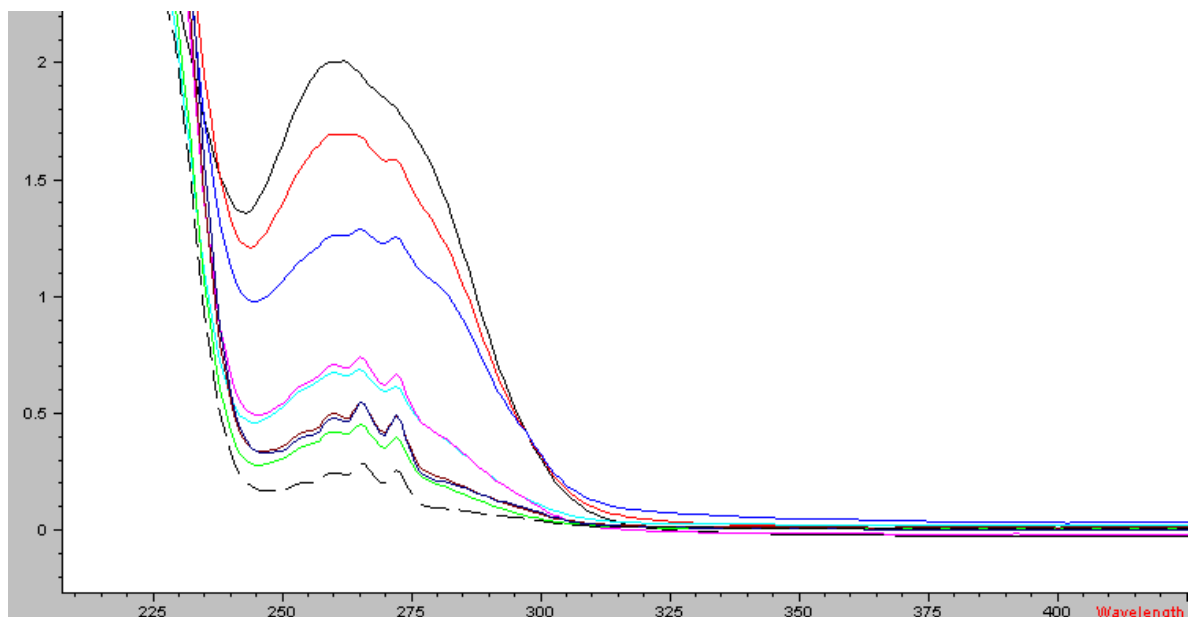




En los tres casos se observa la isoterma típica del TiO₂, material no poroso.

ANEXO B. Espectro típico de oxidación de la PPh₃

El trazo continuo en los espectros indica la absorción de PPh₃ y el trazo con triplete indica la formación de OPPh₃.



ANEXO C. FORMATO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Informe SOLAAR AA

Nombre Operador: A.T
 Fichero Result: C:\SOLAAR\MIDATA\ANOPARTICULAS\Nanoparticulats.sf

Fecha Informe: 4/14/2015 10:52:04

Método:
 AutoMuestra: Ningún
 User SPI: No

Parámetros Generales
 Operador: A.T

Modo Instrumento: Líama
 Estado: Ninguna

Nombre Análisis: Mo 4/14/2015
 Nombre Operador: A.T

Detalles Análisis
 Espectróm. Serie S 711982 v1.27

Información lámp.
 n° de Serie: n/a
 má Horas: n/a

Elemento(s)
 Mo
 Horas @/tp. Deuterio: 1089.05

Parámetros Espectróm. - Mo

Modo Método Absorbancia
 Rango: 0.5nm
 Alta Resolución: Apagado
 Re-muestra: Rápido
 Modo Rechazo Datos: No
 Corriente Lámp: 75%
 Optimizar Parámetros Espectróm: No
 Nº de Re-muestras: 1

Elemento Mo
 Long onda: 313.3nm
 Conexión: Fondo D2
 Tipo Señal: Continuo
 Tiempo Medida: 1.5seg
 User Test RSD: No

Parámetros Líama - Mo

Flujo Combust: 4.5L/min
 Estado: Mechero 0mins
 Optimiz Altura Mechero: No
 Oxidante Auxiliar: Apagado
 Optimiz Flujo Combust: No

Tipo Líama: H2O-C2H2
 Torno del Nebuliz: 4sg
 Altura Mechero: 11.0mm

Parámetros muestreo - Mo

Muestreo: Ninguna

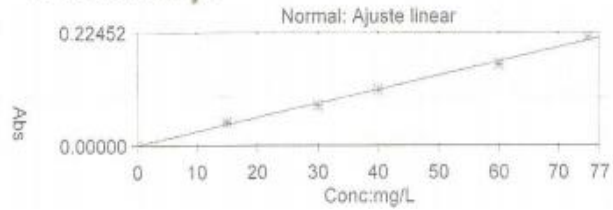
Parámetros Calibrac. - Mo

Ajuste Lineal: Linear
 Unidades Escala: mg/L
 Re-escalar Límite: 10.0%
 User Calibr. Almacenada: No
 Factor Escala: 1.0000
 Acción Fallida: Señalizar y continuar
 Estándar4: 60.000
 Estándar5: 75.000

Modo Calibrac: Normal
 Unidades Concentrac: mg/L
 Ajuste Aceptable: 0.995
 Estándar1: 15.000
 Estándar2: 30.000
 Estándar3: 40.000

Y = 0.00278x - 0.0007
 Ajuste: 0.9973
 Conc Característica: 1.576

Result. Disolución - Mo



ID Muestra	Señal Abs	Red %	Conc. mg/L	Conc. Corregida mg/L
Mo Blanco	0.000		0.000	
Mo Estándar 1	0.045		15.000	
Mo Estándar 2	0.079		30.000	
Mo Estándar 3	0.109		40.000	
Mo Estándar 4	0.192		60.000	
Mo Estándar 5	0.214		75.000	
Mo BYP	0.007		2.627	2.627
Mo ACMo	0.035		12.728	12.728
Mo MoO3	0.364		137.978 C	137.979 C

ANEXO D. CÁLCULOS DE INCERTIDUMBRE PARA LAS CONSTANTES DE REACCIÓN.

El cálculo para la determinar la incertidumbre en las constantes, se realizó de la siguiente manera:

Dado que la concentración como función del tiempo para una cinética de primer orden es:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Donde C= Concentración en el tiempo t, C₀ la concentración inicial, k la constante específica de velocidad y t el tiempo. Despejando de la anterior “k”, se obtiene:

$$k = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$$

Ahora la incertidumbre Δk , se obtiene como la suma de los productos entre las derivadas parciales de la anterior expresión, por el “delta”, el cual aproximando quedaría:

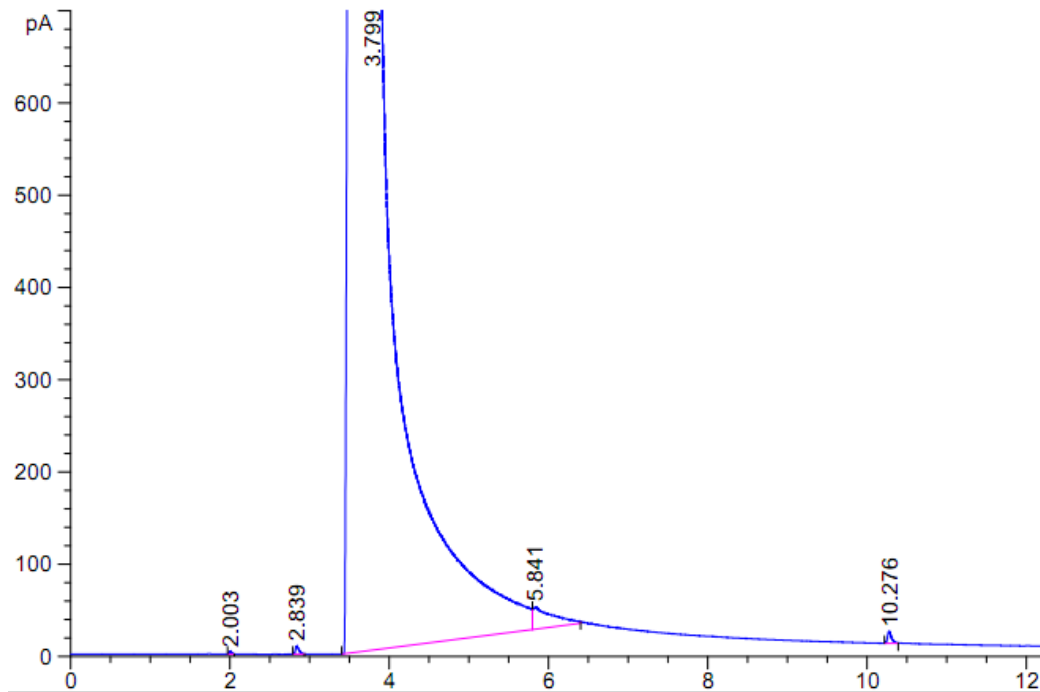
$$\Delta k \approx \left| \frac{\partial k}{\partial C} \right| \Delta C + \left| \frac{\partial k}{\partial t} \right| \Delta t$$

Donde:

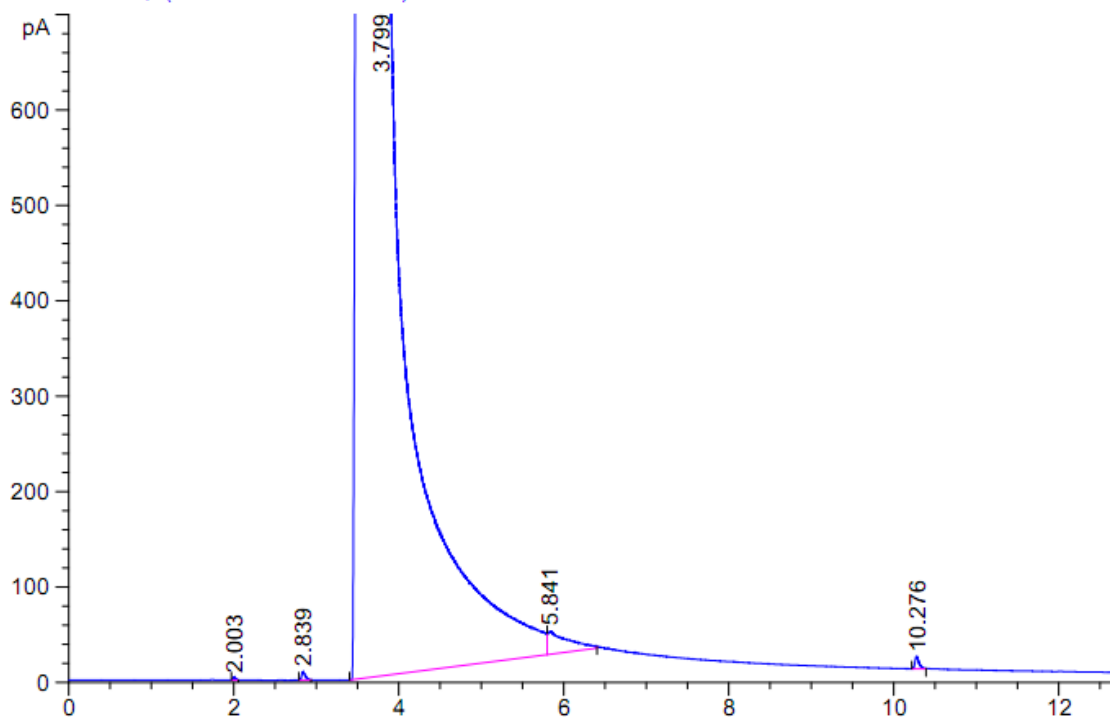
$$\left| \frac{\partial k}{\partial C} \right| = \left| -\frac{C_0}{tC} \right| \Delta C \text{ y } \left| \frac{\partial k}{\partial t} \right| = \left| \frac{1}{t^2} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \right| \Delta t$$

ANEXO E. CROMATOGRAMAS DE OXIDACIÓN DEL CICLOHEXENO PARA CADA CATALIZADOR.

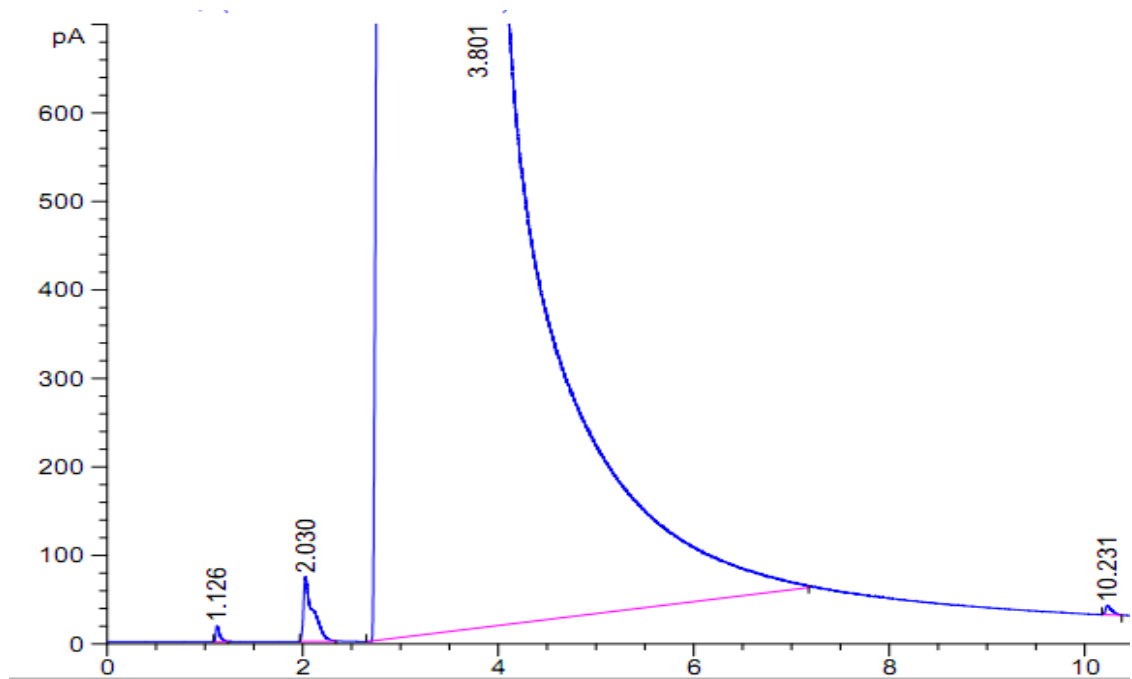
Catalizador BypMoO₂/TiO₂



Catalizador AcMo/TiO₂

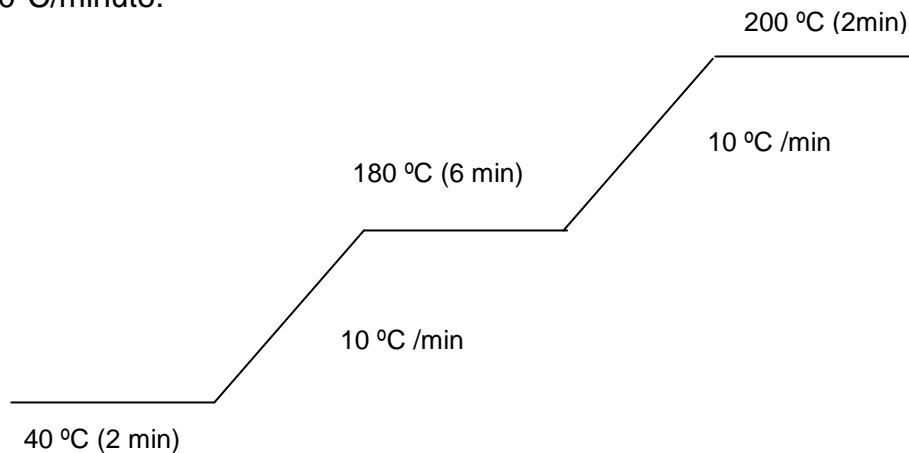


Catalizador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$



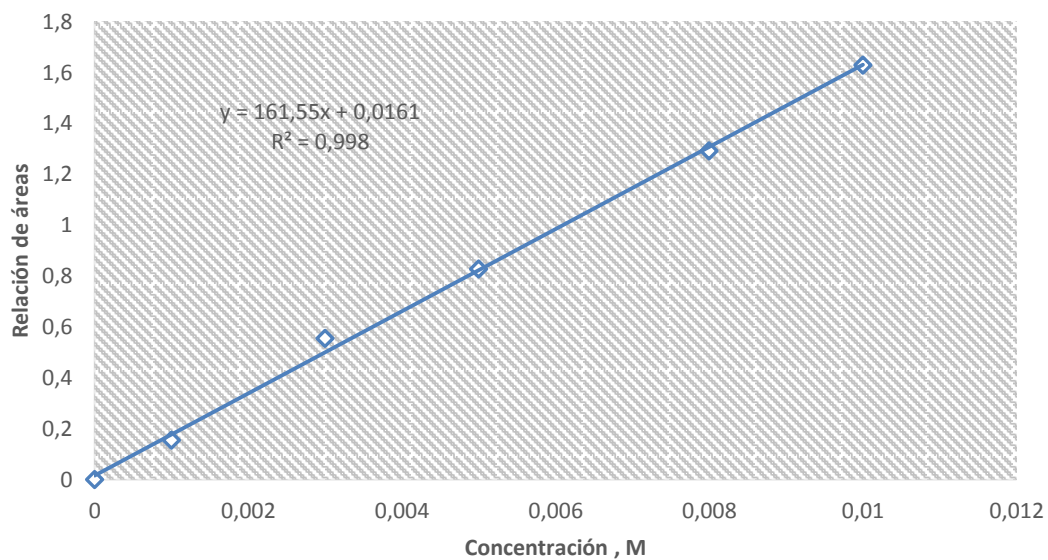
ANEXO F. MÉTODO CROMATOGRÁFICO Y CURVAS DE CALIBRACIÓN

Rampa de calentamiento: Se mantuvo inicialmente a 40°C por 2 minutos, luego se incrementó la temperatura hasta 180°C, a una velocidad de 10°C/ minuto, allí se mantuvo por 6 minutos y luego se incrementó hasta 200°C , a una velocidad de 10°C/minuto.

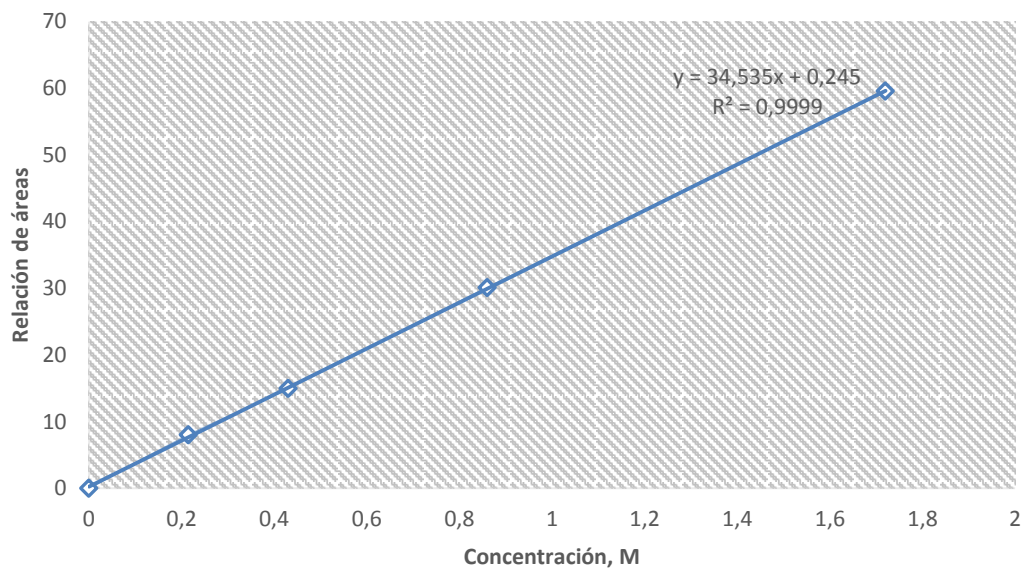


Post run: 200 °C por 3 minutos. Temperatura del inyector: 250°C, gas de arrastre: Helio (99.995%), Presión de entrada: 5,21 psi, flujo de: 0,9 mL/min, relación Split: 20:1.

CURVA DE CALIBRACIÓN DEL EPOXICICLOHEXANO



CURVA DE CALIBRACIÓN DEL 2-CICLOHEXEN-1-ONA



Molécula	Tiempo de retención (min)
Ciclohexeno	2,003
Benceno	2,839
Acetonitrilo	3,799
epoxiciclohexano	5,841
Ciclohexen-2-ona	10,279

ANEXO G. CERTIFICADO DE EVENTO

III CONGRESO LATINOAMERICANO DE ESTUDIANTES DE QUÍMICA Y XV ENCUENTRO NACIONAL DE ESTUDIANTES DE QUÍMICA PURA Y APLICADA



ANEXO H. RESUMEN ACEPTADO EN EL IX SIMPOSIO DE CATÁLISIS



ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO FOTOINDUCIDA CON UN COMPLEJO DE Mo ANCLADO A TiO₂

Fernando Martínez Ortega ^a, Julián Sánchez Velandia ^b.

^{a, b}Centro de investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

Email: ^afmortega13@gmail.com, ^bJulianlegrif@gmail.com

RESUMEN

En el centro de Investigaciones en catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se ha estudiado la transferencia de átomos de Oxígeno con complejos de dioxo-molibdeno anclados al TiO₂ con el objetivo de realizar reacciones de foto-oxidación selectivas, área de investigación concordante con la química verde, ya que involucra el uso de luz y oxígeno molecular.

Comprender la cinética de la transferencia de átomo de oxígeno (TAO) foto-inducida, es un aspecto relevante para el diseño de los procesos catalíticos, es por ello que determinar la velocidad de reacción catalítica usando como reacción modelo la oxidación de la trifenil fosfina (PPh₃) es el objetivo principal de este trabajo.