



ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* DE SALES DE WELLS DAWSON CON ACIDEZ MODULADA

Silvana R. Matkovic,¹ Raquel. P. Rodríguez,² Miguel A. Bañares,² Laura E. Briand¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA)-CONICET, CICpBA, UNLP, 47 nro 257, La Plata, 1900, Argentina; ²Laboratorio de Espectroscopia Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, España.

Correo electrónico de contacto: matkovic@quimica.unlp.edu.ar

La investigación por espectroscopia Raman *in situ* a varias temperaturas ha demostrado ser una técnica adecuada para seguir los cambios estructurales dados por la deshidratación gradual o bien la degradación térmica de una estructura tan compleja como el heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ (HPA) [1]. Así mismo, la combinación de estudios Raman *in situ* y espectroscopia IR *in situ* han dado luz acerca de las modificaciones moleculares que presenta este material soportado en distintas proporciones sobre TiO_2 al ser sometido a un proceso de calentamiento en un ambiente controlado [2]. A fin de obtener, a partir del heteropoliácido, un material de acidez modulada se procedió a la síntesis de sales reemplazando protones del HPA por cationes de metales de transición a fin de generar de forma racional sales con una acidez modulada. De las mismas se estudió el número, naturaleza y fuerza ácida de los distintos sitios ácidos, lo que ha mostrado que el material catalítico posee una relación variable de sitios Brønsted y Lewis lo cual les otorga una diferencia de acidez con respecto del heteropoliácido de Wells Dawson y entre ellas [3].

Teniendo en cuenta los antecedentes de la línea de investigación en este trabajo se estudia la estabilidad térmica de las distintas heteropolisales de Wells Dawson, obteniendo información de los cambios producidos a nivel molecular en ambiente controlado utilizando espectroscopia Raman *in situ*. Se estudiaron las siguientes heteropolisales: $Ni_{4.6}P_2W_{18}O_{62} \cdot 2.7H_2O$ (Daw-Ni II); $Cu_{2.7}H_{0.6}P_2W_{18}O_{62} \cdot 2.7H_2O$ (Daw-Cu II); $Ag_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 8H_2O$ (Daw-Ag I); $Cr_2P_2W_{18}O_{62} \cdot 26H_2O$ (Daw-Cr III) y $Mn_{3.4}P_2W_{18}O_{62} \cdot 31H_2O$ (Daw-Mn II), cuyas síntesis se encuentran reportadas [3].

Los espectros Raman se obtuvieron con un monocromador Renishaw System 1000 equipado con un detector CCD enfriado termoeléctricamente ($-73\text{ }^\circ\text{C}$) y un filtro de borde. Los estudios *in situ* se realizaron con una celda ambiental Linkam TS-1500 en un rango de temperatura controlada que va desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, las características de este equipo y la metodología del calentamiento fueron reportadas previamente [1]. Posteriormente a la rampa de calentamiento las muestras se dejaron enfriar durante 12 h y se tomaron nuevas medidas a temperatura ambiente (TA). De los espectros obtenidos se analizaron los desplazamientos y modificaciones de las vibraciones de los enlaces del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente son $\nu_s (W=O_t) = 998\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} (W=O_t) = 972\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s (-O-W-O-) = 853\text{ cm}^{-1}$. En este contexto, se observaron modificaciones que se asignan a la pérdida de moléculas de agua de cristalización en las muestras de Daw-Cu II, Daw-Ag I, en todo el rango de temperaturas estudiado confirmando esto el espectro a TA final. Por otro lado, las muestras Daw-Ni II, Daw-Cr III, Daw-Mn II a partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ presentan una señal intensa ($W=O_t$) en aproximadamente 1007 cm^{-1} que puede asignarse a la presencia de estructura de Keggin [1] lo que indica una degradación del material que queda confirmada en el espectro a TA luego del enfriamiento.

Referencias

- [1] Matkovic, S. R., Briand, L. E., Bañares, M. A., *Mater. Res. Bull.*, **2011**, 46, 1946.
- [2] Matkovic S. R., Collins S. E., Bonivardi A. L., Bañares M. A. *Curr. Catal.*, **2014**, 3, 199-205
- [3] Matkovic, S. R., Bosco M., Collins, S. E., Briand, L. E., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 495, 143565.