

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 n° 257, La Plata, 1900, Argentina;

²Laboratorio de Espectroscopia Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, España.

*email presenting author: matkovic@quimica.unlp.edu.ar



CINDECA
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Juan Ronco"

INTRODUCCIÓN

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 heteropolíacido 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 la 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 heteropolíacido, un material de acidez modulada se procedió a la síntesis de sales reemplazando protones del HPA por cationes de metales de transición de manera 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 heteropolíacido 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); $Cu_{2.7}H_{0.6}P_2W_{18}O_{62} \cdot 27H_2O$ (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].

EXPERIMENTAL

Los espectros Raman se obtuvieron con un monocromador Renishaw System 1000 equipado con un detector CCD enfriado termoeléctricamente (-73 °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 °C a 500 °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)

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De los espectros obtenidos se analizaron los desplazamientos y modificaciones de las vibraciones pertenecientes a los diferentes enlaces comparando con los del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente son $\nu_s (W=O_t) = 998 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} (W=O_t) = 972 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s (-O-W-O) = 853 \text{ cm}^{-1}$. Así mismo, se observaron modificaciones que se asignan a la pérdida de moléculas de agua de cristalización en las muestras de Daw-Cu II y Daw-Ag I. En éstos casos los espectros obtenidos luego del enfriamiento coinciden con el obtenido a TA evidenciando que no hubo descomposición del material. Por otro lado, las muestras Daw-Ni II, Daw-Cr III, Daw-Mn II a partir de los 300 °C presentan una señal intensa ($W=O_t$) en aproximadamente 1007 cm^{-1} que puede asignarse a la presencia de estructura de Keggin lo que indica una degradación del material que queda confirmada en el espectro a TA luego del enfriamiento [1]. A fin de exponer los resultados, se presenta a continuación el análisis de los espectros obtenidos de dos de las sales que representan el comportamiento global de los grupos de sales nombradas en este trabajo

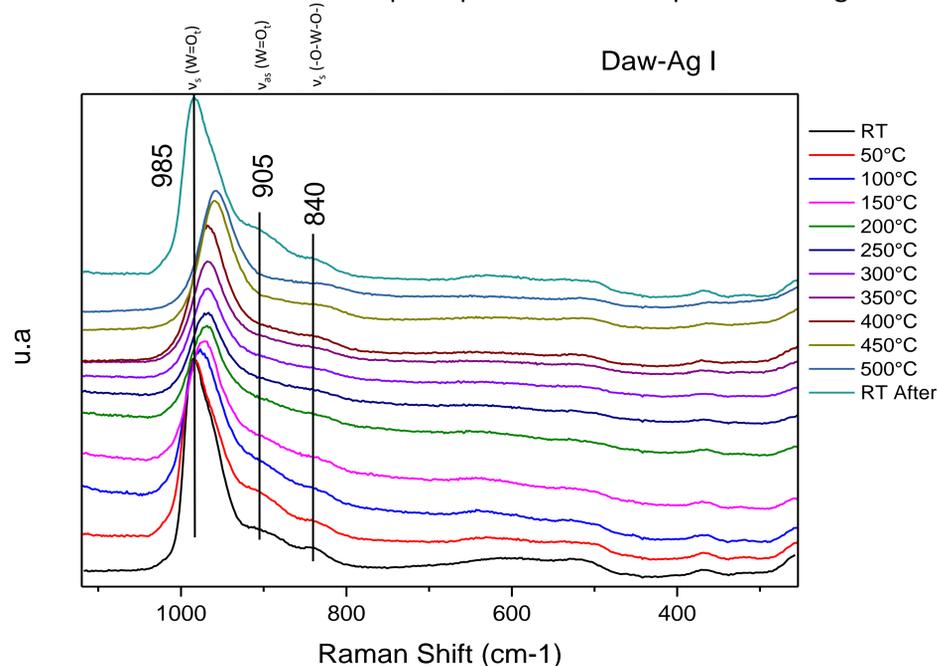


Figura 1. Espectros Raman *in situ* obtenidos del tratamiento térmico desde TA hasta 500 °C y posterior enfriamiento hasta TA en corriente de Ar de la heteropolisal de Ag I.

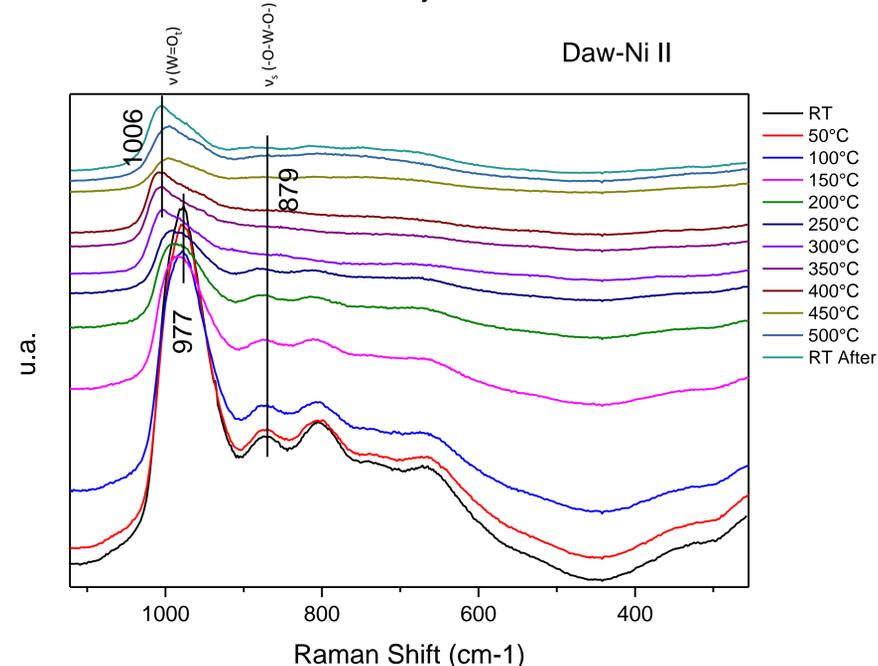


Figura 2. Espectros Raman *in situ* obtenidos del tratamiento térmico desde TA hasta 500 °C y posterior enfriamiento hasta TA en corriente de Ar de la heteropolisal Ni II.

En la **Figura 1** pueden observarse los desplazamientos y modificaciones de las vibraciones de los enlaces del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente son $\nu_s (W=O_t) = 985 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} (W=O_t) = 905 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s (-O-W-O) = 840 \text{ cm}^{-1}$. Así mismo, se observan los desplazamientos a medida que aumenta la temperatura siendo los mismos asignados a la pérdida de moléculas de agua de cristalización de la sal Daw-Ag I. En este caso el espectro obtenido luego del enfriamiento coincide con el obtenido inicialmente a TA evidenciando que no hubo descomposición del material.

Por otro lado, en la **Figura 2** las vibraciones de los enlaces del heteropolianión de Wells Dawson que a temperatura ambiente son $\nu_s (W=O_t) = 977 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} (W=O_t) = 905 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s (-O-W-O) = 840 \text{ cm}^{-1}$ al analizar los espectros de la muestra de la sal Daw-Ni II puede observarse que a partir de los 300 °C presentan una señal intensa ($W=O_t$) en aproximadamente 1007 cm^{-1} que corresponde a la señal característica que indica la presencia de la estructura de Keggin por lo cual en este caso queda en evidencia la degradación del materia, lo cual se confirma al observar el espectro a TA luego del enfriamiento.

AGRADECIMIENTOS

- Al Programa de Cooperación Científica para el Desarrollo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-España) por el Subsidio de Cooperación Científica Internacional COOPB20336.
- A la UNLP por el Proyecto Acreditado de Ciencia y Técnica 11/X745

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.