

Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas



Sección de Estudios de Postgrado e Investigación

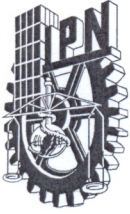
REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA BENZOFENONA EMPLEANDO
DIÓXIDO DE TITANIO

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias
en Ingeniería Química.

Presenta: Ing. Elim Albiter Escobar.

Directores: Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata.

Dr. Salvador Alfaro Hernández.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 31 del mes de Octubre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:

"REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA BENZOFENONA EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO"

Presentada por el alumno:

ALBITER
Apellido paterno

ESCOBAR
Apellido materno

ELIM

Nombre(s)

Con registro:

B	0	6	1	8	8	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS

DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

EL DIRECTOR DE TESIS

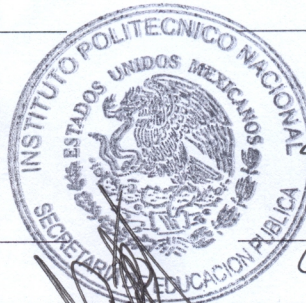
DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

DR. IVAN ALEJANDRO
CORDOVA REYES

DR. SERGIO ODIN FLORES
VALLE

DR. FRANCISCO JAVIER
TZOMPANTZI MORALES

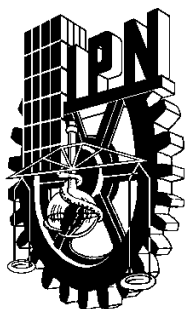
DR. JOSÉ G. SALMONES
BLASQUEZ



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México; D.F., el día **1 de Diciembre del 2008**, el que suscribe, **ING. ELIM ALBITER ESCOBAR**, alumno del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**, con número de registro **B061889**, adscrito a la **Sección de Estudios de Posgrado de Investigación de la ESIQIE**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis, bajo la dirección del **DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA** y del **DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ**, y cede los derechos de este trabajo, intitulado **“REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA BENZOFENONA EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO”**, al **Instituto Politécnico Nacional** para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: **mavalenz@ipn.mx** y **ealbitere@ipn.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ELIM ALBITER ESCOBAR

AUTOR

CONTENIDO

AUTOR	2
ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE ESQUEMAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	IV
RESUMEN	VI
ABSTRACT	VII
INTRODUCCIÓN	VIII
1. ANTECEDENTES	10
1.1 REDUCCIÓN DE GRUPOS CARBONILO	11
1.1.1 <i>Reducción con hidruros</i>	12
1.1.2 <i>Reducción catalítica</i>	12
1.1.3 <i>Reducción fotoquímica</i>	13
1.1.4 <i>Procesos industriales para la obtención de bencidrol</i>	16
1.2 CONVERSIONES FOTOCATALÍTICAS MEDIANTE SEMICONDUCTORES	17
1.2.1 <i>Proceso fotocatalítico</i>	17
1.2.2 <i>Semiconductores</i>	22
1.2.3 <i>Aplicaciones</i>	29
1.3 OBJETIVO DEL TRABAJO	33
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	35
2.1.1 <i>Reactivos</i>	35
2.1.2 <i>Procedimiento de síntesis</i>	35
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	37
2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	39
2.3.1 <i>Materiales y equipos</i>	39
2.3.2 <i>Reacción fotoquímica</i>	42
2.3.3 <i>Reacciones fotocatalíticas</i>	42

3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	48
3.1.1	<i>Difracción de rayos X</i>	48
3.1.2	<i>Fisisorción de Nitrógeno</i>	49
3.1.3	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	53
3.1.4	<i>Espectroscopia infrarroja (FT-IR)</i>	54
3.2	EVALUACIÓN CATALÍTICA	57
3.2.1	<i>Reacciones de referencia</i>	57
3.2.2	<i>Efecto del disolvente</i>	62
3.2.3	<i>Efecto del agente reductor</i>	63
3.2.4	<i>Efecto del catalizador</i>	67
3.2.5	<i>Efecto de la concentración inicial de benzofenona</i>	70
3.2.6	<i>Efecto de la masa de catalizador</i>	74
3.2.7	<i>Efecto de la potencia radiante</i>	78
3.2.8	<i>Comparación entre TiO₂ y TiO₂/Pt</i>	81
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	83
5.	REFERENCIAS	86
6.	ANEXOS	89
6.1	SÍNTESIS DE BENZOPINACOL	90
6.2	CURVAS DE CALIBRACIÓN	93
6.3	IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN Y CÁLCULOS	95
6.4	CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA	97
6.5	HOJAS DE SEGURIDAD DE LOS REACTIVOS	99

Índice de figuras

Figura 1.1: Proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor.	18
Figura 1.2: Estructura cristalina del TiO ₂ : A) brukita, B) anatasa y C) rutilo.....	24
Figura 1.3: Proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor modificada con Pt.	25
Figura 1.4: Etapas del método hidrotérmico	27
Figura 1.5: Características iónicas de las especies usadas en las síntesis de sólidos mesoporosos	28
Figura 2.1: Procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores.	36
Figura 2.2: Equipo experimental para la evaluación catalítica.....	39
Figura 2.3: Carcasa de la lámpara Newport.	40
Figura 2.4: Esquema del reactor utilizado.....	41
Figura 2.5: Espectro de emisión de la lámpara Newport.....	42
Figura 2.6: Procedimiento experimental para la realización de las reacciones fotocatalíticas .	45
Figura 3.1: Difractogramas de los catalizadores a) TiO ₂ -H y b) TiO ₂ -A, calcinados a 350 °C.....	48
Figura 3.2: Difractograma del TiO ₂ Degussa P-25.	49
Figura 3.3: Efecto del ácido utilizado en la formación del sol: A) Ácido acético y B) Ácido clorhídrico.....	50
Figura 3.4: Distribución de poros de los catalizadores.....	51
Figura 3.5: Volumen acumulado de poro de los catalizadores calcinados a 350 °C.	52
Figura 3.6: Isotherma de adsorción-desorción de los catalizadores.	53
Figura 3.7: Espectros reflectancia difusa de los catalizadores a) TiO ₂ -A, b) TiO ₂ -P25, c) TiO ₂ -H.	54
Figura 3.8: Espectro FTIR del catalizador TiO ₂ -A: A) después de calcinar B) antes de calcinar.	55
Figura 3.9: Espectro FTIR del catalizador TiO ₂ -H: A) después de calcinar, B) antes de calcinar.....	56
Figura 3.10: Distribución de productos para los diferentes sistemas de reacción, después de 45 min de irradiación.....	57
Figura 3.11: Cromatograma del Sistema 2 (reacción fotoquímica), después de 45 min de irradiación.....	59
Figura 3.12: Cromatograma del Sistema 3 (reacción fotocatalítica), después de 45 min de irradiación.....	59

Figura 3.13: Espectro de absorción de luz de la benzofenona 11 mM en acetonitrilo.....	60
Figura 3.14: Concentración relativa de benzofenona y rendimiento aparente a benzopinacol en función del tiempo durante la reacción fotoquímica ($C_0 = 1.8$ mM).	61
Figura 3.15: Ajuste cinético de orden 1 para la reacción fotoquímica.	61
Figura 3.16: Cromatograma de la reacción fotocatalítica utilizando isopropanol como disolvente.	63
Figura 3.17: Influencia del agente reductor en la distribución cualitativa de los productos.....	64
Figura 3.18: Cromatograma de la reducción fotocatalítica de la benzofenona con metanol. ..	66
Figura 3.19: Cromatograma de la reducción fotocatalítica de la benzofenona con etanol.....	66
Figura 3.20: Distribución cualitativa de productos para los catalizadores	67
Figura 3.21: Cromatograma de la reacción utilizando el fotocatalizador TiO_2 -H. Condiciones: $C_0 = 1.4$ mM, concentración de catalizador de 2 g/l y tiempo de irradiación de 45 min.	68
Figura 3.22: Cromatograma de la reacción utilizando el fotocatalizador TiO_2 -A, a las mismas condiciones de la figura anterior.....	69
Figura 3.23: Relación de selectividades y conversión en función del tamaño de cristal	70
Figura 3.24: Efecto de la concentración inicial de benzofenona sobre la concentración relativa de benzofenona.....	71
Figura 3.25: Efecto de la concentración inicial de benzofenona sobre el rendimiento a bencidrol.....	72
Figura 3.26: Disminución de la actividad fotocatalítica provocado por la concentración inicial de benzofenona: a) altas concentraciones y b) bajas concentraciones.....	73
Figura 3.27: Efecto de la concentración del catalizador en la concentración relativa de benzofenona.....	75
Figura 3.28: Efecto de la masa de catalizador sobre el rendimiento a bencidrol.	76
Figura 3.29: Influencia de la masa de catalizador sobre la velocidad inicial de la reacción y el rendimiento a bencidrol, después de 45 min de reacción.....	77
Figura 3.30: Efecto de la intensidad luminosa sobre la concentración relativa de benzofenona.	78
Figura 3.31: Efecto de la intensidad luminosa relativa sobre el tiempo de vida media de la benzofenona.....	79

Figura 3.32: Efecto de la intensidad luminosa sobre el rendimiento a bencidrol.	80
Figura 3.33: Efecto de la metalización del TiO ₂ -P25 sobre la concentración relativa de benzofenona.....	81
Figura 6.1: Espectro de IR del benzopinacol.	91
Figura 6.2: Curva de calibración para la benzofenona en acetonitrilo ($\lambda = 339$ nm).	93
Figura 6.3: Curva de calibración para la benzofenona en etanol ($\lambda = 330$ nm).	93
Figura 6.4: Curva de calibración de HPLC para la benzofenona ($\lambda = 290$ nm)	94
Figura 6.5: Curva de calibración de HPLC para el bencidrol ($\lambda = 205$ nm).	94
Figura 6.6: Cromatograma de una muestra con bencidrol, benzofenona y benzopinacol.....	95
Figura 6.7: Espectro de reflectancia difusa del TiO ₂ -P25	97
Figura 6.8: Determinación de E _g para un semiconductor.....	98

Índice de esquemas

Esquema 1.1: Primera etapa de la reducción con tetrahidroaluminato de litio.....	12
Esquema 1.2: Segunda etapa de la reducción con tetrahidroaluminato de litio.....	12
Esquema 1.3: Reducción fotoquímica de la benzofenona.	14
Esquema 1.4: Excitación de la benzofenona por la absorción de luz.....	14
Esquema 1.5: Tránsito de un electrón y un protón del alcohol a la benzofenona.....	15
Esquema 1.6: Reacción de un radical carbinol con benzofenona.....	15
Esquema 1.7: Formación de un dímero por la condensación de un radical difenil carbinol y un radical carbinol.	15
Esquema 1.8: Formación de benzopinacol por la condensación de dos radicales difenil carbinol.....	16
Esquema 1.9: Reducción de benzofenona con amalgama de Na.	16
Esquema 1.16: Isomerización fotocatalítica del 1-2 diarilciclopropano.	31
Esquema 1.18: Fluoración fotocatalítica del trifenilmetano.....	31
Esquema 1.19: Reducción fotocatalítica del benzaldehído	32
Esquema 1.20: Obtención de 2-metilbencimidazol a partir de 2-dinitrobenceno	32
Esquema 1.10: Reducción fotocatalítica de la benzofenona con CdS.....	33

Esquema 3.1: Formación del 2-metil 1,1-difenil 1,2-propanodiol durante la reducción fotoquímica de la benzofenona	58
Esquema 3.2: Etapas de reacción en la reducción fotocatalítica de la benzofenona.....	65
Esquema 3.3: Formación de dioles por condensación de benzofenona y el agente de sacrificio.	65
Esquema 3.4: Reducción fotocatalítica de la benzofenona empleando CdS y luz visible.....	74

Índice de tablas

Tabla 1.1: Energías de banda prohibida y posición de bandas de algunos semiconductores utilizados en fotocátalisis* [18].....	22
Tabla 1.2: Algunas aplicaciones de la fotocátalisis [15]	29
Tabla 2.1: Relaciones molares utilizadas en la síntesis de los catalizadores.....	37
Tabla 2.2: Componentes de los sistemas de reacción ^a	43
Tabla 3.1: Propiedades texturales de los catalizadores.	50
Tabla 3.2: Valores de E _g de los catalizadores.....	54
Tabla 3.4: Compuestos obtenidos en la reducción fotocatalítica de benzofenona con diferentes agentes reductores	64
Tabla 3.5: Conversión y relación de selectividades de bencidrol con respecto a benzopinacol.	68
Tabla 3.6: Velocidad inicial, conversión y relación de selectividades en función de la concentración inicial de benzofenona.	73
Tabla 3.7: Influencia de la concentración de catalizador sobre la conversión de benzofenona y relación de la selectividad de bencidrol y selectividad de benzopinacol.....	77
Tabla 3.8: Influencia de la intensidad luminosa sobre la conversión y la relación de selectividades	80
Tabla 6.1: Asignación de picos del espectro de IR del benzopinacol.	91
Tabla 6.2: Tiempos de retención por HPLC de la benzofenona y los principales productos re reacción	95

Resumen

En el presente trabajo, se estudió la reducción fotoquímica y fotocatalítica de la benzofenona, haciendo énfasis en la obtención de bencidrol como producto principal. Para lo cual se sintetizaron y caracterizaron muestras de dióxido de titanio mediante el método hidrotérmico. Como catalizador de referencia se utilizó dióxido de titanio comercial (Degussa P-25). Se emplearon diversas técnicas de caracterización: difracción de rayos-X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier, espectroscopia UV-Vis (reflectancia difusa).

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes con agitación magnética en una atmósfera de nitrógeno. Se utilizó una lámpara de Xe-Hg de 200 W ($\lambda = 360$ nm) y el calor se disipó mediante un baño con recirculación ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

Los catalizadores sintetizados presentaron diferentes propiedades texturales y estructurales, de acuerdo al medio de reacción para llevar a cabo la preparación. Estos sólidos fueron menos activos y presentaron un menor rendimiento a bencidrol que el catalizador de referencia.

Al estudiar la influencia de las diferentes variables en la reducción fotocatalítica de la benzofenona se encontró que sólo se produce bencidrol cuando se lleva a cabo en la presencia de un disolvente adecuado, un agente donador de electrones y luz UV.

Finalmente, la obtención de bencidrol mediante la reducción fotocatalítica, con rendimientos de 70- 80 % se optimiza bajo las siguientes condiciones:

- Acetonitrilo como disolvente.
- Isopropanol como agente donador de electrones.
- Concentración de catalizador de 2 g/l
- Una concentración inicial de benzofenona de 0.5 mM
- Intensidad luminosa por debajo de 2 mW cm^{-2} .

Abstract

In the present work the photocatalytic reduction of benzophenone was studied, focusing on improving the yield to benzhydrol.

Titania was synthesized by means of the hydrothermal technique. The reference catalyst was commercial Titania Degussa P-25. The characterization of the samples was carried out by X ray diffraction, nitrogen physisorption, Fourier Transforms Infrared spectroscopy and UV-Vis spectroscopy (diffuse reflectance).

A batch reactor with magnetic stirring was used, under a nitrogen atmosphere. The irradiation source was a 200 W Xe-Hg lamp ($\lambda = 360$ nm). The reactor was maintained at room temperature (25 °C) using a water bath.

The synthesized catalyst had different structural and textural properties, according to the reaction media employed in the preparation. These catalysts were less active and with a lower yield to benzhydrol than reference catalyst.

It was found that the only way to obtain benzhydrol is with the presence of a appropriated solvent, a sacrificial donor agent and UV light and the photochemical reduction of benzophenone produces benzopinacol as main product.

Finally, the highest values of benzhydrol yields (70-80 %) were found under the following operation conditions:

- Solvent: acetonitrile.
- Sacrificial donor agent: isopropanol.
- Catalyst concentration: 2 g/l.
- Initial concentration of benzophenone: 0.5 mM
- Light intensity lower than 2 mW cm⁻².

Introducción

Desde el inicio de la revolución industrial, la sociedad en general, y la industria en particular, se ha desarrollado sin preocuparse demasiado por las consecuencias ambientales. Recientemente, la atención pública sobre temas ambientales se incrementó, como consecuencia de la aparición de problemas globales como la disminución de la capa de ozono, el calentamiento del planeta, la pérdida de especies animales y vegetales, la disminución de fuentes de energía no renovables o los elevados niveles de contaminantes en la atmósfera y en el agua.

Así como la química está en la base de muchos problemas ambientales, también es la mejor esperanza para solucionarlos, mediante la invención y el desarrollo de procesos industriales ambientalmente benignos. La fotocatalisis heterogénea representa una alternativa viable para la síntesis de compuestos orgánicos. Las condiciones a las que se llevan a cabo las reacciones son adecuadas para el diseño de procesos industriales amigables con el medio ambiente. Así pues, las reacciones pueden realizarse a temperatura ambiente, en solución acuosa o en solventes orgánicos simples, los cuales también pueden servir como sustratos en las mismas reacciones, y a presiones bajas y moderadas. A su vez, el uso de luz solar, en vez de luz ultravioleta, permite la reducción de los costos de producción.

La síntesis de compuestos orgánicos mediante semiconductores y luz se aplicó con éxito a reacciones de oxidación selectiva, reducciones, sustituciones, polimerizaciones, adiciones, entre otras. Estas reacciones pueden usarse para la obtención de químicos finos usados ampliamente en distintas industrias, sobre todo en la industria farmacéutica, en la que se generan entre 25 y 100 kg de sustancias de desecho por cada kg de ingrediente activo producido mediante los procesos actuales.

Por lo anterior, surge la necesidad de proponer nuevas rutas de síntesis en las cuales las sustancias de desecho puedan reducirse al mínimo, además de que estas nuevas reacciones puedan realizarse bajo condiciones moderadas, con lo que, al momento de aplicarlas al diseño de nuevos procesos industriales, puedan minimizarse los costos de operación.

Para el caso específico del bencidrol, los procesos comerciales utilizados para su síntesis producen una cantidad apreciable de sustancias de desecho, además de que utilizan catalizadores, que normalmente son de alto costo, como los metales nobles. Por otro lado, las condiciones de temperatura y presión, a las que se llevan a cabo las reacciones, son elevadas.

El bencidrol y sus derivados son utilizados en la síntesis comercial de varios tipos de compuestos farmacéuticos. Algunos de éstos incluyen: homoclorciclizina, usada como antihistamínico, la oxatomida, también usada como antihistamínico, la manidipina, usada como antihipertensivo, el bifonazol, usado como antimicótico y el flunarizin, usado como antagonista del calcio.

En el presente trabajo se investiga la reacción de reducción de la benzofenona utilizando fotocatalisis heterogénea. El objetivo principal es encontrar una posible ruta de síntesis para el bencidrol, así como también, investigar los efectos de las variables de operación (concentración de reactivos, masa de catalizador, intensidad luminosa, estructura del catalizador y tiempo de irradiación) sobre el rendimiento y la selectividad de la reacción.

Con la información generada durante la investigación podrán sentarse las bases para el posterior desarrollo de un proceso para la obtención del bencidrol. Por el hecho de usar la fotocatalisis heterogénea, esta ruta podrá ser amigable con el medio ambiente, ya que los desechos generados se reducen; por otra parte, el costo de operación también podrá disminuirse ya que las condiciones, a las cuales se llevan a cabo las reacciones fotocatalíticas, son moderadas y el costo del catalizador utilizado (dióxido de titanio en este caso) es bajo.

1. Antecedentes

Uno de los objetivos de estudio de la química orgánica consiste en encontrar mecanismos y procesos de síntesis de moléculas complejas a partir de moléculas más simples. Los principios y métodos que han de utilizarse con este fin constituyen la síntesis orgánica, disciplina que ha ido estrechamente unida al desarrollo de la química orgánica. El interés en los estudios sobre mecanismos de reacción, análisis estructural por métodos instrumentales, estereoquímica, química orgánica teórica o fotoquímica está contribuyendo a su nuevo desarrollo.

La síntesis de la mayoría de las moléculas orgánicas puede resumirse en dos puntos:

- La preparación del esqueleto de carbono
- La introducción, modificación y/o eliminación de grupos funcionales.

Dentro de las reacciones que modifican el esqueleto carbonado tenemos: la halogenación, la sustitución nucleofílica, la deshidrohalogenación, la adición electrofílica, la adición de radicales libres, alquilación y acilación de Friedel-Crafts, la sustitución nucleofílica y electrofílica aromáticas, hidrogenación, entre otras.

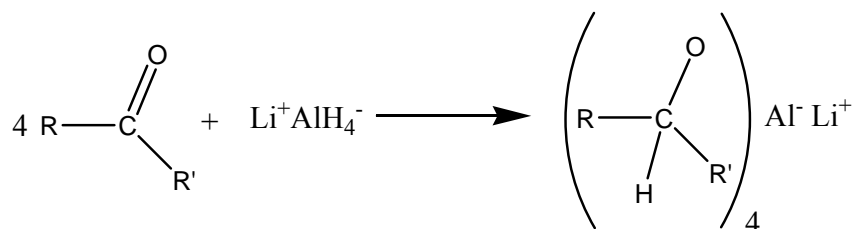
1.1 Reducción de grupos carbonilo

Los aldehídos pueden reducirse a alcoholes primarios, y las cetonas a alcoholes secundarios por reducción catalítica, o bien empleando reductores químicos, como el tetrahidroaluminato de litio o el tetrahidrobórato de sodio. La reducción química es útil para preparar ciertos alcoholes menos accesibles que los compuestos carbonílicos correspondientes, especialmente compuestos que se pueden obtener por condensación aldólica.

También los aldehídos y cetonas se pueden reducir a hidrocarburos por la acción de (a) zinc amalgamado y ácido clorhídrico concentrado, conocido como la reducción de Clemmensen, o (b) hidracina y una base fuerte, como el hidróxido de potasio o t-butóxido de potasio, conocido como la reacción de Loid-Kishner. Estas reducciones son importantes cuando se aplican a alquíl aríl cetonas obtenidas por acilación de Friedel-Crafts, debido a que esta secuencia de reacciones permite, indirectamente, la unión de cadenas alquílicas rectas al anillo bencénico.

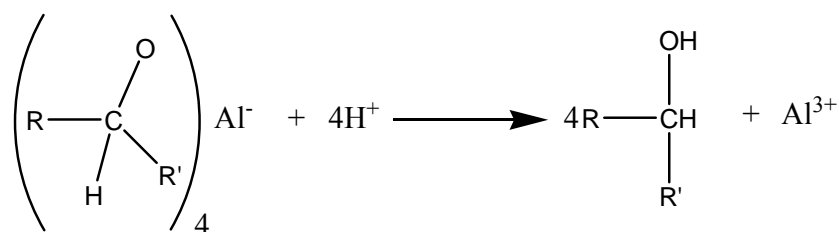
1.1.1 Reducción con hidruros

Otra vía para reducir grupos carbonilos es utilizando hidruros metálicos; entre los hidruros más utilizados están los hidruros de litio y sodio. Aunque es importante señalar que el tetrahidroaluminato de litio es mucho más reactivo que el tetrahidroborato de sodio, ya que reacciona de una manera violenta al entrar en contacto con agua y alcoholes, por lo que cualquier medio de reacción empleado no debe incluir cualquiera de estos disolventes. La reacción con hidruros de litio se lleva a cabo normalmente en solución de un éter cuidadosamente deshidratado, a temperatura ambiente, y consta de dos etapas. En la primera etapa, se forma una sal que contiene un complejo de aluminio, tal como se muestra en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1: Primera etapa de la reducción con tetrahidroaluminato de litio.

En la segunda etapa, el producto formado en la reacción anterior es tratado con un ácido diluido (ácido sulfúrico o clorhídrico) para separar el alcohol formado del complejo (Esquema 1.2). De esta forma, el alcohol puede ser obtenido de la mezcla de reacción por medio de destilación fraccionaria.



Esquema 1.2: Segunda etapa de la reducción con tetrahidroaluminato de litio.

1.1.2 Reducción catalítica

La reducción catalítica es uno de los procesos industriales más utilizados en la síntesis de una gran variedad de compuestos, tales como aminas, alcoholes entre otros. Industrialmente, la

reacción se realiza en fase líquida, empleando elevadas presiones de hidrogeno y en presencia de catalizadores metálicos.

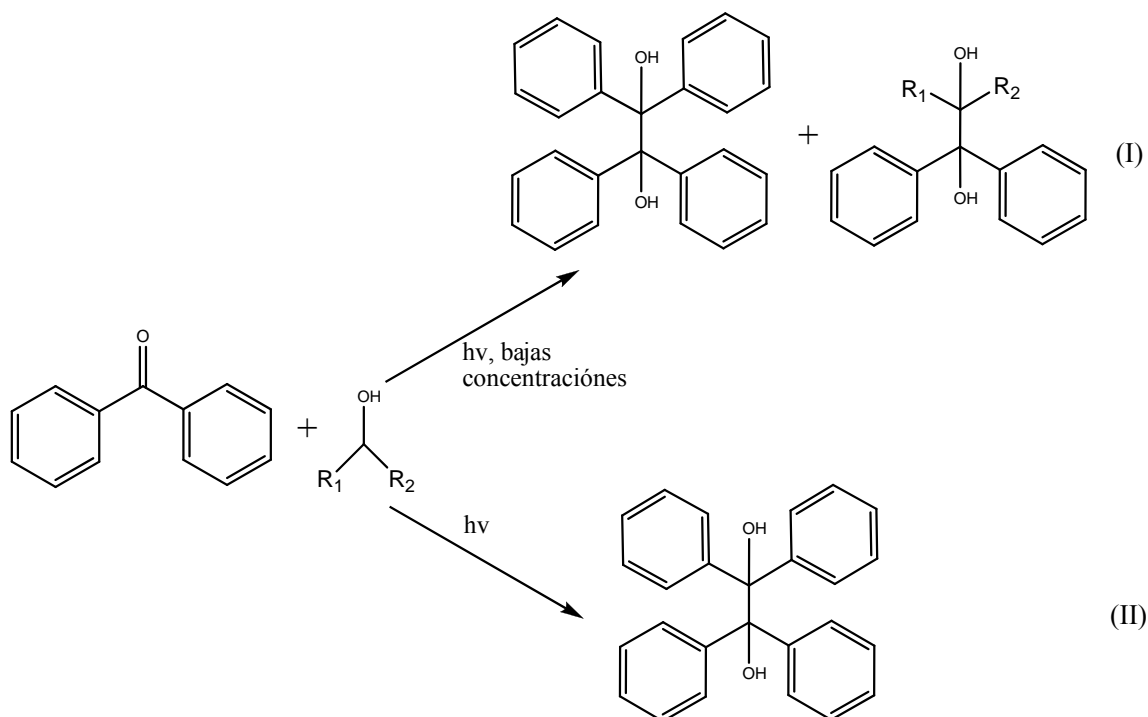
Por las reacciones colaterales que suceden, como la condensación, la reducción catalítica es un proceso relativamente complejo. La distribución de los productos de reacción dependerá del catalizador utilizado, de las propiedades del compuesto inicial y de las condiciones de reacción. Esta reacción, el catalizador es un factor determinante en la selectividad de la reacción de hidrogenación de grupos carbonilos. La mayoría de los catalizadores utilizados son seguros y fáciles de manejar, también se pueden separar de la mezcla de reacción con relativa facilidad, lo que permite una buena separación de los productos deseados.

Por otra parte, los catalizadores comerciales más utilizados en la hidrogenación de carbonilos son: cromita de cobre, níquel, níquel de tipo Raney, cobalto, y metales nobles como platino, paladio, osmio y rutenio, normalmente soportados en carbón activado. Cada uno de estos catalizadores tiene ventajas particulares dependiendo de los productos deseados. El costo del catalizador disminuye en el siguiente orden: metales nobles > cobalto > cromita de cobre > níquel. En cuanto a la selectividad, ésta desciende en el siguiente orden: metales nobles > cromita de cobre > cobalto > níquel.

1.1.3 Reducción fotoquímica

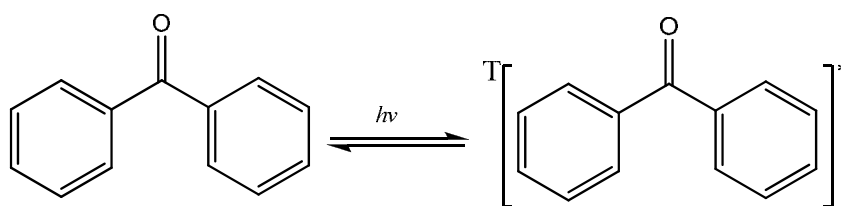
Otra vía para lograr la reducción de algunas cetonas es mediante el uso de energía luminosa, tal como la luz ultravioleta, es decir, la conversión de un grupo carbonilo en un alcohol por medio de una remoción intermolecular de hidrógeno [1]. Los grupos carbonilo también llevan a cabo una remoción de hidrógeno intramolecular, normalmente en el carbono γ ; esta reacción es conocida como reacción de Norrish tipo II.

Algunas arilcetonas, como la benzofenona o la acetofenona, se reducen por esta vía, dando buenos rendimientos del dímero correspondiente, un pinacol, cuando son irradiadas y se utiliza metanol o isopropanol como disolventes (ver Esquema 1.3, (II)). Por otro lado, cuando se irradian soluciones muy diluidas de benzofenona en metanol (10^{-4} M), se forma el producto de la condensación entre el alcohol y la benzofenona (Esquema 1.3, (I)) [1].



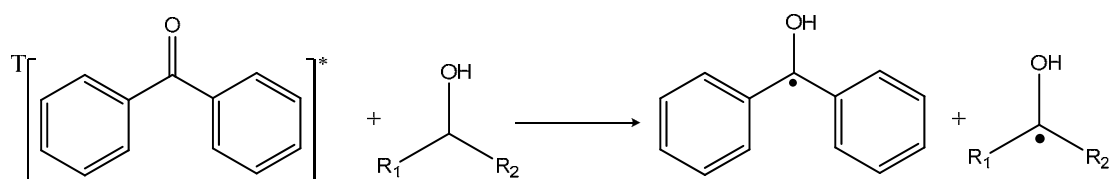
Esquema 1.3: Reducción fotoquímica de la benzofenona.

El primer paso en esta reacción consiste en la excitación de la benzofenona mediante la absorción de un fotón de luz con la energía adecuada ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Después de esta absorción, se producen diferentes estados excitados de la benzofenona, que finalmente decaen al triplete, el cual tiene un tiempo de vida de algunos microsegundos, dependiendo del disolvente [2]. Este triplete es el que participa en el paso siguiente de la reacción.



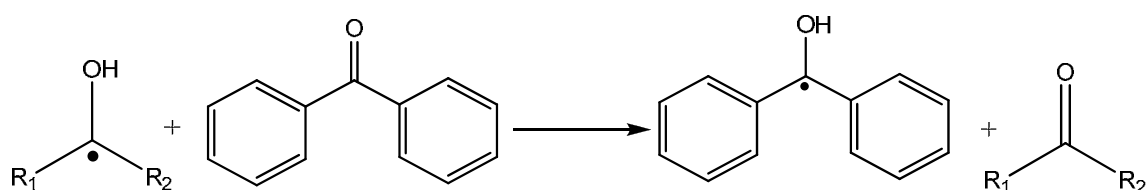
Esquema 1.4: Excitación de la benzofenona por la absorción de luz.

El triplete de la benzofenona reacciona con una molécula de alcohol, formándose dos radicales libres, mediante una transferencia de un electrón y un protón.



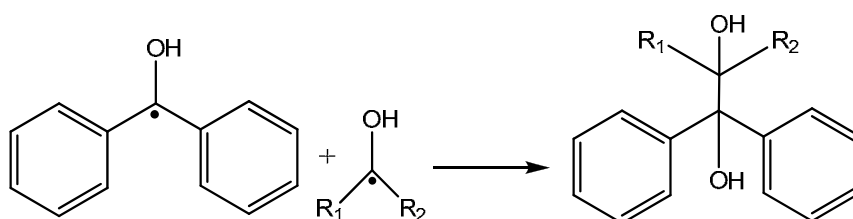
Esquema 1.5: Tráferencia de un electr3n y un prot3n del alcohol a la benzofenona.

El radical carbinol puede reaccionar de dos formas. 3ste puede atacar a una mol3cula de benzofenona en su estado basal, dando como resultado otro radical difenil carbinol y acetona.



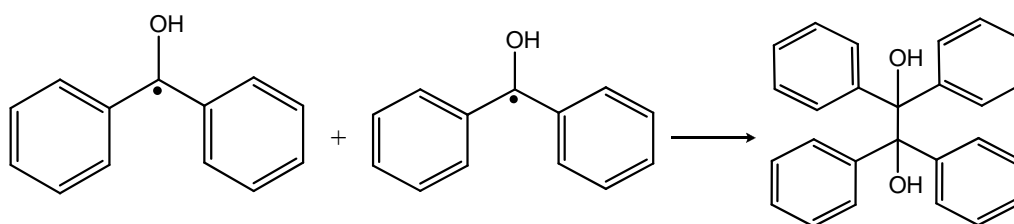
Esquema 1.6: Reacci3n de un radical carbinol con benzofenona.

3ste radical tambi3n puede reaccionar con otro radical difenil carbinol en una reacci3n de condensaci3n, form3ndose un diol. La cantidad de diol que se produce depende directamente del tama1o y estructura del alcohol utilizado como agente reductor, siguiendo el siguiente orden de mayor a menor cantidad producida: metanol > etanol > propanol > isopropanol [1, 3].



Esquema 1.7: Formaci3n de un diol por la condensaci3n de un radical difenil carbinol y un radical carbinol.

Finalmente, dos radicales difenil carbinol pueden llevar a cabo una reacci3n de condensaci3n para formar una mol3cula de benzopinacol. De la misma forma que en la formaci3n del diol, la cantidad del producto de condensaci3n depende tambi3n del tama1o y estructura del alcohol. Aunque en este caso, el orden se invierte en comparaci3n con el diol, siguiendo el siguiente orden de mayor a menor: isopropanol > propanol > etanol > metanol [1, 3].



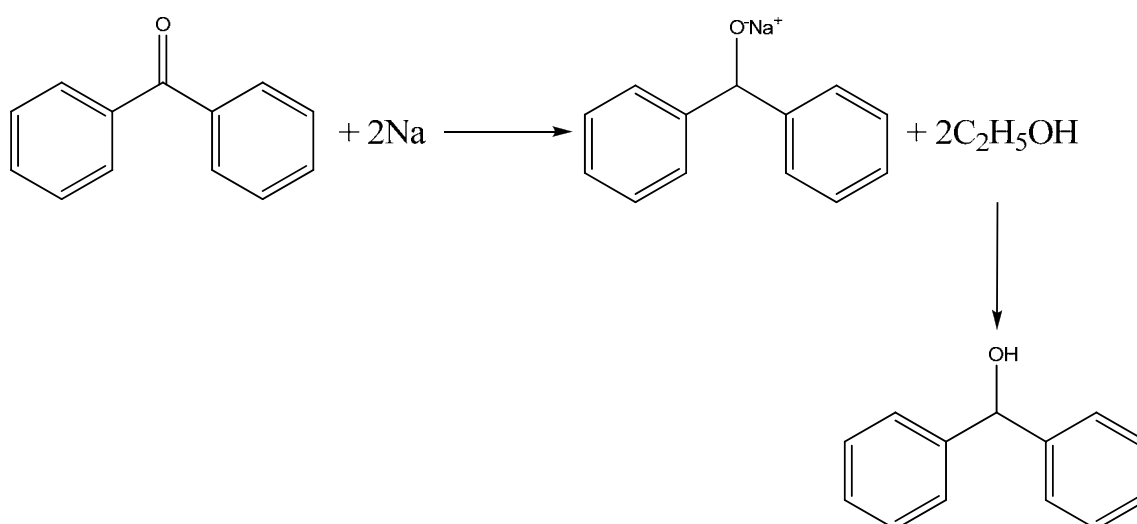
Esquema 1.8: Formación de benzopinacol por la condensación de dos radicales difenil carbinol.

1.1.4 Procesos industriales para la obtención de bencidrol

Los productos de la reducción de la benzofenona son ampliamente utilizados como intermediarios en la síntesis de diversas sustancias farmacéuticas; estos incluyen: la oxatomida, manidipina, bifonazol y flunarizina.

En la actualidad el proceso industrial más utilizado consiste en la reducción química de la benzofenona mediante una mezcla estequiométrica con NaBH_4 [4].

También se pueden usar otros agente químicos; algunos ejemplos incluyen las amalgamas de sodio, litio y potasio [5]. En este proceso la benzofenona se hace reaccionar con aproximadamente un 2 % de amalgama y una cantidad determinada de alcohol, obteniéndose rendimientos superiores al 98 %. Las reacciones involucradas son las siguientes:

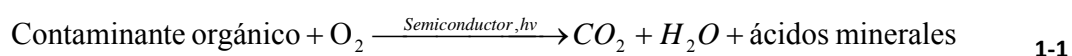


Esquema 1.9: Reducción de benzofenona con amalgama de Na.

Otros procesos para lograr la reducción de la benzofenona emplean catalizadores de metales nobles, bajo condiciones severas de reacción [6]. Por ejemplo, pueden utilizarse catalizadores de paladio, envenenados con plomo, soportados en carbonato de calcio. Este proceso se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C y una presión de 34 atm. Las selectividades obtenidas mediante este proceso son elevadas, debido a la minimización en la formación de subproductos como el difenilmetano.

1.2 Conversiones fotocatalíticas mediante semiconductores

El término fotocátalisis se introdujo en el glosario de la ciencia a principios de 1930. Por otro lado, cuando se utiliza el término de fotocátalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Se habla de fotocátalisis heterogénea porque las foto-reacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La fotocátalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente:



Durante el proceso fotocatalítico, tal como se explica más adelante, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocátalisis a la oxidación de compuestos orgánicos, sino también a la reducción de iones inorgánicos [7] y a la reducción de otros compuestos orgánicos [8-12].

1.2.1 Proceso fotocatalítico

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose un hueco (h^+), con carga positiva, en la banda de valencia. Donde, la energía de banda prohibida se define como la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción de un fotocatalizador [13].

Por otro lado, los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red cristalina del semiconductor. Asimismo, también pueden desplazarse los lugares vacíos (los huecos) que han dejado en la banda de valencia.

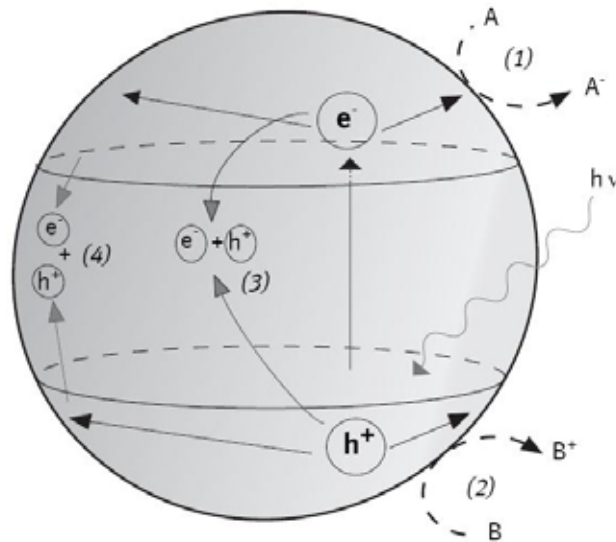


Figura 1.1: Proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor.

En la Figura 1.1 se muestra un esquema de lo anterior, donde los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por una parte, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente (reacciones 1 y 2). Los electrones reducen a un aceptor de electrones, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada). Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie donadora de electrones, de manera que esta especie se oxida.

Por tanto, la captura de un electrón por parte de la especie aceptora genera un anión radical, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie donadora genera un catión radical. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otras especies, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia la disolución y participar en una reacción química en el seno del disolvente.

Por otro lado, en competencia con el proceso de transferencia electrónica interfacial se encuentra el de recombinación electrón-hueco. La recombinación puede ocurrir tanto en el interior de la partícula de semiconductor como en la superficie (reacciones 3 y 4), y va acompañada de la liberación de calor. Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies absorbidas en la superficie del semiconductor.

1.2.1.1 Factores que afectan al proceso fotocatalítico.

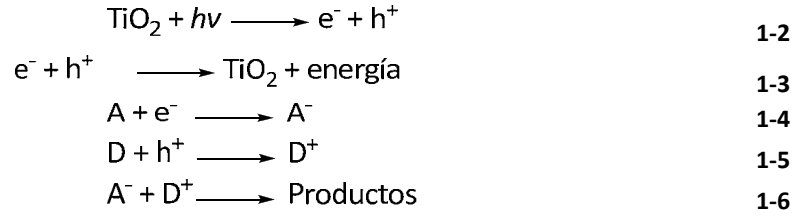
Existen diversos factores que afectan la velocidad de una reacción fotocatalítica, como son: masa de catalizador, longitud de onda de la luz incidente, concentración inicial de reactivos, temperatura, intensidad de la luz (flujo radiante) [14]. A continuación se describe como afectan algunos de estos factores a la velocidad de las reacciones fotocatalíticas.

Masa de catalizador

En las reacciones fotocatalíticas la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador, independientemente del tipo de reactor utilizado [14], lo cual indica un régimen catalítico heterogéneo. Pero por encima de un valor dado de la masa de catalizador, la velocidad de reacción se vuelve constante, es decir independiente de la masa de catalizador. Este límite depende de la geometría del reactor utilizado y de las condiciones de operación. Este valor máximo de la masa de catalizador corresponde a la máxima cantidad de catalizador a la cual todas las partículas, es decir toda la superficie expuesta, está totalmente iluminada. Por encima de este valor, se presenta un efecto de dispersión de la luz, lo cual impide que la luz llegue a parte de la superficie activa del catalizador. Encontrar este valor es importante, ya que así nos aseguramos de no usar una concentración excesiva de catalizador y que la luz incidente sea aprovechada al máximo. Este valor está en el intervalo de 0.2 a 2.5 g/l para reactores agitados [14]

Intensidad de la energía luminosa

Para cualquier tipo de reacción fotocatalítica se demostró que la velocidad de reacción r es directamente proporcional al flujo de energía radiante Φ , sin embargo, por arriba de un valor límite, la velocidad de reacción se vuelve directamente proporcional a $\Phi^{1/2}$ [14]. Lo anterior puede demostrarse de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Donde la etapa limitante es la reacción de los intermediarios adsorbidos (ec. 2-6), por lo tanto la velocidad de reacción es la siguiente:

$$r = r_{4-5} = k_{4-5}[A^-][D^+] \quad \text{1-7}$$

Para un semiconductor de tipo n, como el TiO_2 , los huecos fotoinducidos son menos numerosos que los electrones, es decir $[h^+] \ll [e^-]$; por lo tanto los huecos son las especies limitantes, por lo que la velocidad de reacción es la siguiente:

$$r = r_{4-5} = r_{4-4} = k_{4-4}[D][h^+] \quad \text{1-8}$$

En cualquier instante se tiene que:

$$\begin{aligned}
\frac{d[h^+]}{dt} &= r_{4-1} - r_{4-2} - r_{4-4} = 0 \\
&= k_{4-1}\Phi - k_{4-2}[e^-][h^+] - k_{4-4}[D][h^+]
\end{aligned} \quad \text{1-9}$$

Por lo que la cantidad de huecos en el semiconductor queda:

$$[h^+] = \frac{k_{4-1}\Phi}{k_{4-2}[e^-] + k_{4-4}[D]} \quad \text{1-10}$$

$$r = \frac{k_{4-1}k_{4-4}[D]\Phi}{k_{4-2}[e^-] + k_{4-4}[D]} \propto \Phi \quad \text{1-11}$$

De la ecuación anterior se observa que la velocidad de reacción es directamente proporcional al flux de energía radiante Φ . Cuando el flux de energía radiante tiene valores elevados las

concentraciones instantáneas de electrones $[e^-]$ y huecos fotogenerados $[h^+]$, son mucho más elevadas que el valor de $k_{4-4}[D]$, por lo que la ecuación 4-9 se transforma en:

$$[h^+] \approx \frac{k_{4-4}\Phi}{k_{4-2}[e^-]} \quad 1-12$$

Si $[e^-] \approx [h^+]$

$$[h^+]^2 \approx \frac{k_{4-1}\Phi}{k_{4-2}} \quad 1-13$$

Y la velocidad de reacción queda

$$r = r_{4-5} = r_{4-4} = k_{4-4}[D] \left(\frac{k_{4-1}\Phi}{k_{4-2}} \right)^{1/2} \propto \Phi^{1/2} \quad 1-14$$

Por lo tanto, a un flux elevado de energía radiante, la velocidad de reacción se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$.

Concentración inicial de reactivos

Generalmente, las reacciones fotocatalíticas se ajustan al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [14, 15]. Este modelo establece que la velocidad de reacción r varía proporcionalmente con la superficie cubierta θ , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$r = k\theta = \frac{kKC}{1 + KC} \quad 1-15$$

Donde k es la constante de reacción, K es la constante de adsorción en el equilibrio y C es la concentración de reactivo. Para disoluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M) KC es mucho menor que 1, por lo que la reacción es, aparentemente, de primer orden; mientras que para disoluciones concentradas ($C > 5 \times 10^{-3}$ M), KC es mucho mayor que 1, la velocidad de reacción es máxima y la reacción se vuelve de orden cero.

Algunos sistemas no se ajustan del todo a lo explicado anteriormente. Por ejemplo se reportó que la degradación de ácidos clorobenzoicos sigue una cinética de orden cero, aun a bajas

concentraciones [16]. Esto se atribuyó a la existencia de una fuerte adsorción del reactivo sobre el TiO_2 .

Longitud de onda

La variación de la velocidad de reacción es una función del espectro de absorción de luz del fotocatalizador, con un umbral que corresponde a la E_g del fotocatalizador [14]. Además, los reactivos no deben absorber la luz para conservar exclusivamente la fotoactivación del catalizador, para que se presente únicamente un régimen catalítico heterogéneo (sin reacciones fotoquímicas ni catálisis homogénea en las especies adsorbidas).

1.2.2 Semiconductores

Muchos semiconductores, como óxidos y sulfuros, son adecuados para promover o catalizar un amplio intervalo de reacciones químicas. Un semiconductor se caracteriza por la separación energética de la banda de valencia y su banda de conducción. Esta separación energética o, como se dijo anteriormente, energía de banda prohibida (E_g), determina la longitud de onda de la luz que puede ocasionar una separación de cargas en el semiconductor [17]. Para una síntesis orgánica por medio de una oxidación fotocatalítica, los sustratos deben tener un potencial de oxidación más negativo que la banda de valencia del semiconductor; en el caso de que se requiera una reducción fotocatalítica, el potencial de reducción del sustrato debe ser más positivo que la banda de conducción.

Algunos de los semiconductores que pueden utilizarse como fotocatalizadores, se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Energías de banda prohibida y posición de bandas de algunos semiconductores utilizados en fotocátalisis* [18]

Semiconductor	E_g (eV)	E_g (nm)	BV (V vs SCE)	BC (V vs SCE)
TiO_2	3.0	380	+3.0	-0.1
SnO_2	3.9	318	+4.1	+0.3
ZnO	3.2	390	+3.0	-0.2

ZnS	3.7	336	+1.4	-2.3
WO₃	2.8	443	+3.0	+0.2
CdS	2.5	497	+2.1	-0.4
CdSe	1.7	730	+1.6	-0.1
GaAs	1.4	887	+1.0	-0.4
SiC	3.0	380	+1.6	-1.4

* en agua a un pH de 1.

Para seleccionar el mejor semiconductor para una aplicación dada, aparte de la E_g y la posición de las bandas de valencia y conducción, también deben considerarse algunas otras características de éstos. Por ejemplo, deben ser químicamente estables, no sufrir fotocorrosión y deben tener un mínimo impacto ambiental [15]. También deben tomarse en cuenta otras características que tienen influencia sobre la actividad fotocatalítica: estructura cristalina, tamaño de partícula, área específica, etc. De estas, las más importantes son el área específica y el grado de cristalinidad [15].

Uno de los semiconductores más utilizados es el TiO_2 , debido a su resistencia a los ácidos y a las bases, su buena estabilidad bajo irradiación, su bajo costo y a que tiene un mínimo impacto ambiental [13, 15, 17]. Algunos otros semiconductores tienen una E_g más pequeña que el TiO_2 , por lo que pueden ser excitados con luz visible. Por ejemplo, el CdS tiene una E_g de 2.7 eV, por lo que es sensible a luz con una longitud menor o igual a 497 nm, lo que lo hace un buen semiconductor en aplicaciones donde se requiera utilizar luz solar. Sin embargo, este semiconductor sufre de fotocorrosión, lo que libera iones Cd^{+2} , que son altamente tóxicos, al sistema [19].

El TiO_2 sólo es activo en la región ultravioleta cercana debido a que su E_g se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, dependiendo de su estructura cristalina, si es rutilo o anatasa respectivamente. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5 por ciento del espectro

de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de una longitud de onda de 400 nm.

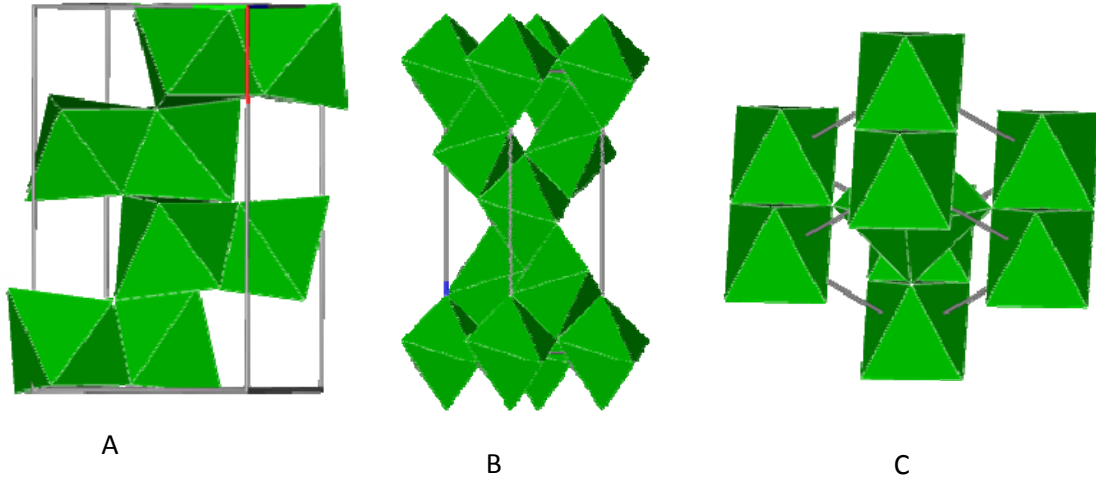


Figura 1.2: Estructura cristalina del TiO₂: A) brukita, B) anatasa y C) rutilo

El TiO₂ tiene tres estructuras cristalinas, que son: la brukita, la anatasa y el rutilo (Figura 1.2), de las cuales el rutilo y la anatasa son las más utilizadas en fotocatalisis. De estas dos estructuras, el rutilo es más estable termodinámicamente. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa..

1.2.2.1 Modificación de semiconductores con metales nobles

La formación de nanodepositos metálicos sobre la superficie de los semiconductores es una de las formas de mejorar el desempeño de los semiconductores. Las ventajas introducidas por la modificación de la superficie de un semiconductor usando nanopartículas metálicas están asociadas con las propiedades electrocatalíticas de los metales usados, así como la habilidad para influir en la separación de las cargas fotogeneradas (electrones y huecos) [20]. Las nanopartículas del metal, tal como el platino (Pt), funcionan como un depósito de electrones, que provienen de la banda de conducción del semiconductor, y ayudan a promover una transferencia interfacial de cargas [21]. La modificación de TiO₂ con metales de transición (Fe, Mo, V, entre otros) mejoran significativamente su desempeño [22]. El TiO₂ modificado con Pt se usa en varios tipos de reacciones, que incluyen la producción fotoelectroquímica de hidrógeno y

oxígeno [23], la degradación de contaminantes [24, 25] y la reducción de nitrocompuestos [26], entre otras.

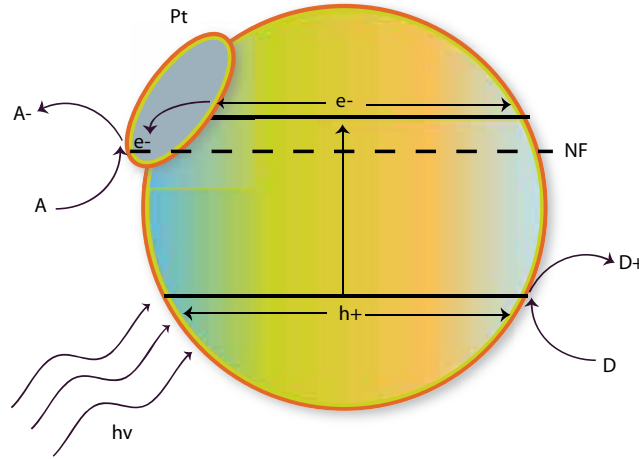


Figura 1.3: Proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor modificada con Pt.

De acuerdo con algunos estudios [27, 28], los semiconductores modificados con metales nobles presentan una modificación del nivel de Fermi (NF), que mejora la eficiencia de la transferencia interfacial de cargas. Como se ve en la Figura 1.3, después de la absorción de luz, se genera la separación de cargas, dándose la migración de los electrones en la banda de conducción hacia la superficie del semiconductor. Estos electrones se mueven hacia la partícula metálica, debido a las propiedades electroquímicas del metal, donde pueden ser transmitidos más fácilmente hacia el medio circundante [27].

1.2.2.2 Dióxido de titanio poroso

Los semiconductores porosos son una alternativa que tienen aplicación en diversas áreas tecnológicas como la electrónica, la óptica, así como en sensores o catalizadores. Por otra parte, se tiene la posibilidad de desarrollar diversos materiales que posean un arreglo periódico de poros de un tamaño conocido y con una distribución estrecha, así como con propiedades electrónicas y magnéticas [29], además de una elevada área específica, la cual es esencial para aplicaciones en catálisis. Dentro de estos, los materiales de dióxido de titanio con una estructura porosa han recibido gran atención debido a su posible aplicación a la fotocatalisis, conversión de energía, aplicaciones en membranas y óptica, entre otras.

En 1998 se obtuvieron los primeros óxidos de metales de transición por Stucky y col. [30]. Estos metales de transición incluían, entre otros, niobio, titanio, zirconio, tungsteno y también

óxidos mixtos de aluminio-silicio y silicio-titanio. Al igual que la síntesis de la familia de materiales M41S, los autores utilizaron un surfactante como agente estructurante.

Método hidrotérmico

El término hidrotérmico proviene del campo de las ciencias de la tierra, donde se utiliza para describir un régimen de altas temperaturas (menores a 250 °C) y presiones de vapor de agua (entre 10 y 15 atm). Para llevar a cabo una síntesis por medio de este método, es necesario un dispositivo, que soporte altas temperaturas y altas presiones, denominado autoclave (reactor de tipo batch). Este tipo de síntesis implica el uso de agua, o algún otro disolvente orgánico, como catalizador o como componente de la fase sólida en las síntesis a altas temperaturas (>100 °C) y presión (> presión atmosférica). Los requerimientos de este método para los componentes iniciales son: composición estequiométrica y precisa, que sean lo más homogéneo posible, de una alta pureza, etc. [31].

Algunas de las ventajas del método hidrotérmico, en comparación con otros métodos de síntesis, son las siguientes [31]:

- Los polvos se forman directamente, durante la preparación del sol y/o suspensión precursora.
- Los polvos producidos pueden ser anhidros, cristalinos o amorfos. Esto depende de la temperatura de síntesis. También es posible controlar el tamaño de partícula, mediante el control de la temperatura de síntesis y el tiempo de envejecimiento.
- Se puede controlar la forma de las partículas cambiando las fuentes precursoras de los reactivos.
- En algunos casos, los polvos no necesitan calcinación, siempre y cuando no se utilicen agentes estructurantes o la cantidad de estos sea mínima en la composición del sol precursor.
- Muchas veces los polvos obtenidos no necesitan ser sometidos a un proceso de molienda intensa o severa.

A diferencia del método Sol-Gel, el método hidrotérmico consta de menos etapas (Figura 1.4) y los productos finales cuenta con una cristalinidad mayor que los obtenidos por el primer método. Esta cristalinidad puede obtenerse sin la necesidad de someter al material a un tratamiento térmico adicional.

Las reacciones químicas involucradas en este método de síntesis son las mismas que en el método sol gel. Las reacciones de condensación de las especies inorgánicas tanto en la etapa de envejecimiento del sol como durante el tratamiento hidrotérmico.

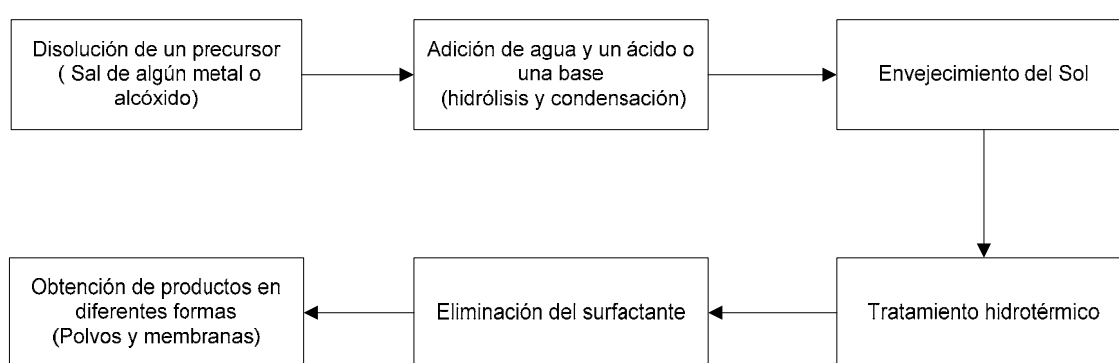


Figura 1.4: Etapas del método hidrotérmico

Este método se aplica, principalmente, a la obtención zeolitas y materiales mesoporosos tipo MCM41 [31-33]. Recientemente también comenzó a aplicarse en la síntesis de dióxido de titanio y otros óxidos metálicos [31].

Mecanismos de formación

A pesar del extenso trabajo que se ha hecho para el desarrollo de nuevos materiales mesoporos, los mecanismos mediante los cuales se forman las estructuras inorgánicas no se han explicado satisfactoriamente. A continuación se presentan los mecanismos de formación que se reportan en la literatura.

En los trabajos iniciales donde se describió la formación de materiales mesoporosos ordenados de sílice se plantearon dos posibles mecanismos de formación, que tomaban en cuenta las estructuras observadas [34, 35]. La primera sugerencia era que las especies de silicio se insertaban en un agregado de surfactante previamente formado, el cual tenía una estructura de tipo cristal líquido, que era también observada en el material sintetizado. La segunda sugerencia

cia era que las especies inorgánicas cubrían la superficie de las micelas previamente formadas. Posteriormente estas micelas recubiertas se agregaban para formar una mesofase ordenada.

De acuerdo con estos mecanismos, el criterio de equilibrio de densidad de cargas en la interfaz surfactante-especies inorgánicas, gobierna el proceso de coensamblado, y por lo tanto, el tipo final de estructura generada. Por esta razón, es posible preparar materiales con estructura mesoporoso a partir de elementos con distintas características iónicas (Figura 1.5), debido a que hay un complemento electrostático entre los iones inorgánicos presentes en la disolución, las partes cargadas de la estructura del surfactante y, cuando estas cargas son del mismo signo, los iones inorgánicos complementarios del surfactante [32].

	Surfactante	Especie inorgánica		Ejemplos
Rutas directas	Catiónico	+ Aniónico	$\xrightarrow{S^+I^-}$	Óxido de antimonio, M41S, óxido de titanio (pH >8)
	Aniónico	+ Catiónico	$\xrightarrow{S^-I^+}$	Óxido de hierro, óxido de aluminio
Rutas indirectas	Catiónico	+ Catiónico	$\xrightarrow{S^+M^+I^-}$	Sílica (pH < 2), fosfato de zinc (pH < 3)
	Aniónico	+ Aniónico	$\xrightarrow{S^-M^+I^-}$	Óxido de zinc (pH >11)

Figura 1.5: Características iónicas de las especies usadas en las síntesis de sólidos mesoporosos

De esta forma, surfactantes catiónicos (S^+) pueden utilizarse para la estructurar especies orgánicas cargadas negativamente (mesoestructuras S^+I^-). Por otro lado, surfactantes aniónicos (S^-) pueden utilizar para estructurar especies inorgánicas catiónicas (I^+) (mesoestructuras S^-I^+). Combinaciones de surfactantes y especies inorgánicas de la misma carga también son posi-

bles, pero la formación de la mesoestructura estará mediada por iones complementarios, los cuales deben estar presentes en cantidades estequiométricas (mesoestructuras $S^+M^+I^-$ y $S^-M^+I^-$) [32, 35, 36]. En algunos casos también puede usarse surfactantes no iónicos en altas concentraciones para dar forma a las especies inorgánicas. En este caso, las interacciones entre el surfactante y la especie inorgánica ocurren a través de enlaces de hidrógeno.

Para el caso específico del dióxido de titanio mesoporoso, se emplean diversos surfactantes para su síntesis, estos incluyen surfactantes catiónicos como el bromuro de cetiltrimetilammonio (CATB) [37-41] y surfactantes no iónicos como el Pluronic 123 [42-44] y el Brij 56 [40].

1.2.3 Aplicaciones

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea incluyen una gran variedad de reacciones: oxidaciones totales o parciales, deshidrogenación, transferencias de hidrogeno, reducción o deposición de metales, remediación de aguas, remoción de contaminantes gaseosos, etc. [17, 45].

Actualmente existen un gran número de ejemplos de la fotocatalisis aplicada a diversas áreas, las cuales ya se encuentran en etapa de implementación comercial. Algunas de estas aplicaciones se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Algunas aplicaciones de la fotocatalisis [15]

Propiedad	Categoría	Aplicaciones
Auto limpiado	Materiales para construcciones residenciales y oficinas	Componentes para cocina y baño, azulejos para exteriores, superficies plásticas, revestimientos de aluminio.
	Lámparas para interiores y exteriores y sistemas relacionados	Papel translúcido para cubiertas de lámparas, recubrimientos para lámparas fluorescentes y vidrio para lámparas de túneles.
	Materiales para carreteras	Paredes de túneles, paredes anti ruido, señales de tráfico y reflectores.
Limpieza de aire	Limpiadores de aire para interiores	Limpiadores de aire para habitaciones, aires acondicionados y limpiadores de aire para fábricas.

	Purificadores de aire para exteriores	Concreto para autopistas, carreteras y caminos, paredes para túneles, paredes a prueba de ruido y paredes para construcción.
Purificación de agua	Agua para beber	Agua de ríos, pozos, lagos y tanques de almacenamiento
	Otros	Tanques de alimentación para peces, aguas de drenaje y aguas de desecho industrial.

1.2.3.1 Síntesis de compuestos orgánicos

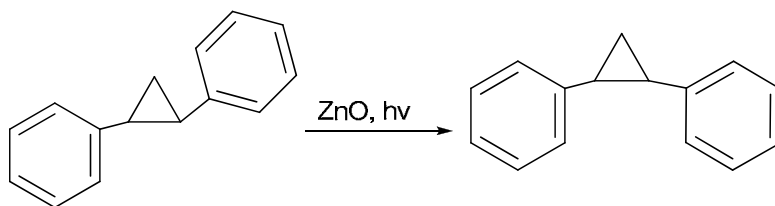
Una diferencia esencial entre las degradaciones fotocatalíticas y la síntesis de compuestos orgánicos consiste en que en sólo las reacciones que puedan detenerse en un punto deseado tienen importancia desde el punto de vista de la síntesis.

Los primeros intentos de aplicar la fotocatalisis heterogénea a la síntesis de diversos compuestos químicos se dieron en 1978 [8]. Estos autores sintetizaron diferentes alcanos a partir de ácidos carboxílicos saturados, en disolución acuosa libre de oxígeno. En descomposición de estos ácidos orgánicos se obtuvieron como productos metano y etano, siendo el primero el producto principal.

La fotocatalisis puede aplicarse a una gran variedad de reacciones que se pueden controlar adecuadamente para obtener un buen rendimiento de los productos deseados. A continuación se presentan algunos ejemplos.

Isomerizaciones

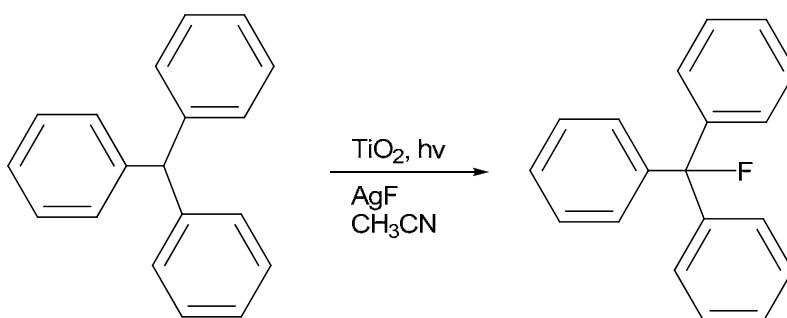
La reacción más simple de un sustrato absorbido en la superficie iluminada de un semiconductor es la transferencia de un electrón al sustrato y su posterior transferencia al semiconductor. Si el intermediario formado (un radical catión o anión) es termodinámicamente y cinéticamente estable no ocurre transformación alguna. Cuando este intermediario es inestable, es posible la formación de un producto. Una de las transformaciones que sufre un radical catión o anión es la isomerización estructural o de valencia [46, 47]. Por ejemplo, el 1-2 diarilciclopropano puede sufrir una isomerización cis-trans (Esquema 1.10) [48].



Esquema 1.10: Isomerización fotocatalítica del 1-2 diarilciclopropano.

Reacciones de sustitución

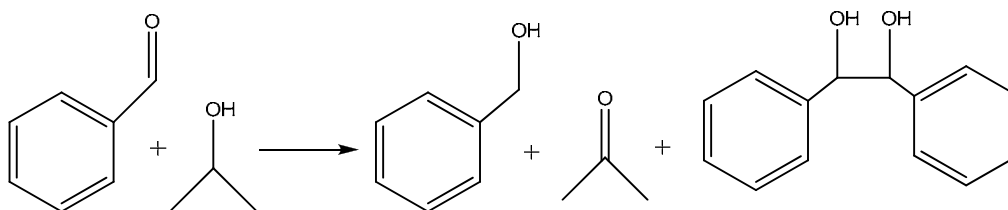
Los radicales catión de un sustrato, formados por oxidación fotocatalítica, pueden sufrir un ataque nucleofílico. Se encontró que la formación de un carbocatión estable, el cual se forma después de la transferencia secuencial de un electrón y la eliminación de un protón del sustrato, es clave para una fluoración exitosa, tal como sucede en la fluoración del trifenilmetano usando como catalizador TiO_2 en la presencia de AgF (Esquema 1.11) [49].



Esquema 1.11: Fluoración fotocatalítica del trifenilmetano

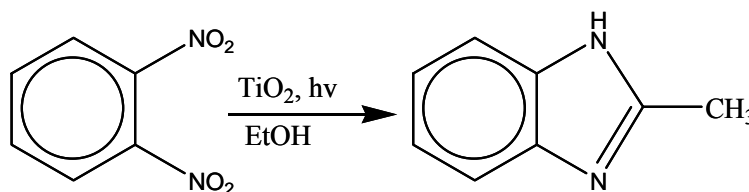
Reducciones

En 1992, se reportó la reducción de algunos aldehídos aromáticos y alifáticos hacia los alcoholes correspondientes usando dióxido de titanio como fotocatalizador [11], en donde una suspensión de TiO_2 (Degussa P25) en isopropanol, conteniendo benzaldehído, se purgó con nitrógeno y se irradió con luz de 350 nm. Esta reacción produjo alcohol bencílico, acetona, hidrógeno e hidrobenczoína, de acuerdo con al Esquema 1.12.



Esquema 1.12: Reducción fotocatalítica del benzaldehído

En 1997 se reportó la obtención de diferentes 2-alkilbecimidazoles a partir de o-dinitrobenzoceno [12]. El experimento consistió en irradiar, durante una hora, una suspensión de TiO_2 en etanol conteniendo o-dinitrobenzoceno, con lo cual se obtuvo 2-metilbecimidazol, con un 96 por ciento de eficiencia (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En otro experimento realizado por los autores, una solución de p-dinitrobenzoceno en alcohol, en presencia de TiO_2 , fue irradiada con luz ultravioleta, obteniéndose p-diaminobenzoceno como único producto de la reacción. Durante el transcurso de la reacción se pudo detectar, como producto intermediario, la presencia de p-aminonitrobenzoceno (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El p-aminonitrobenzoceno puede obtenerse con altas eficiencias por medio de esta reacción si el tiempo de irradiación es cuidadosamente controlado [12].



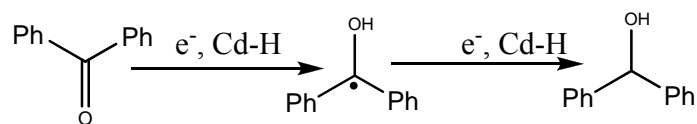
Esquema 1.13: Obtención de 2-metilbecimidazol a partir de 2-dinitrobenzoceno

Reducción fotocatalítica de la benzofenona

La benzofenona puede reducirse por vía fotocatalítica utilizando CdS como fotocatalizador [50, 51]. Para lograrlo se utilizaron dos tipos distintos de catalizadores: CdS comercial y CdS nanoparticulado. Los resultados mostraron que los catalizadores nanoparticulados eran más activos y selectivos para la formación del bencidrol. En los experimentos se utilizó luz visible (> 400 nm), metanol como disolvente y trietilamina como agente donador de electrones.

Se encontró que la formación de Cd metálico sobre la superficie del semiconductor favorece la formación del bencidrol. Lo anterior se explicó mediante dos alternativas: se mejoró la transferencia secuencial de electrones por la existencia de una fuerte interacción entre los átomos

de Cd formados y el grupo carbonilo de la benzofenona; y por la adsorción de hidrogeno en el Cd, lo que facilita la transferencia del hidrógeno a los intermediarios formados (ver Esquema 1.14).



Esquema 1.14: Reducción fotocatalítica de la benzofenona con CdS.

1.3 Objetivo del trabajo

La fotocatalisis heterogénea constituye una alternativa viable en el desarrollo de nuevos procesos, debido a que las condiciones de reacción son suaves (presión y temperatura ambiente). La reducción fotocatalítica de la benzofenona, para obtener bencidrol se realizó exitosamente, tal como se describió anteriormente. Sin embargo, el empleo de CdS como fotocatalizador constituye un inconveniente, debido a la liberación de Cd^{+2} en el sistema de reacción, ya que es una fuente de importante de contaminación, debido a que este ión es altamente tóxico.

Es por esto, el objetivo principal de este trabajo es el uso de un catalizador inocuo y ampliamente utilizado en aplicaciones fotocatalíticas, el TiO_2 , para reducir fotocatalíticamente la benzofenona y obtener como producto principal bencidrol. Además se analiza la influencia de diferentes variables de reacción como la concentración inicial de reactivo, la masa de catalizador y la intensidad luminosa, con el fin de encontrar las condiciones a las cuales se obtiene los mayores rendimientos y selectividades hacia bencidrol. También se plantea la obtención de catalizadores de TiO_2 con una estructura porosa, con el fin de aumentar el área específica del catalizador, y mejorar de esta forma la eficiencia del proceso fotocatalítico.

2. Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de catalizadores

Para la preparación del TiO_2 se utilizó el método hidrotérmico, y como precursor de titanio se usó tetraisopróxido de titanio (TIPT). Por otra parte, se hace notar que debido a que los alcóxido de titanio, en general, presentan una alta reactividad, es necesario el uso de un catalizador, que puede ser de tipo ácido o básico, para inhibir la reacción de hidrólisis del alcóxido; de no ser así, tanto la de hidrólisis como la de condensación, formarían especies indeseables de titanio. En este trabajo se utilizó ácido clorhídrico (HCl) y ácido acético (ACC) como inhibidores de la hidrólisis del TIPT y alcohol etílico absoluto como disolvente.

2.1.1 Reactivos

Para la síntesis de los catalizadores mesoporosos se utilizaron los siguientes reactivos:

- Tetraisopróxido de titanio, (TIPT): Aldrich, 97 %.
- Alcohol etílico, (EtOH): grado absoluto.
- Agua destilada.
- Acido acético (AAC): Fluka, 99.8 %.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB): Aldrich, 97%.
- Acido clorhídrico (HCl): J.T. Baker, 38%.

Todos los reactivos se usaron tal cual se recibieron y sin someterlos a ningún procedimiento de purificación.

2.1.2 Procedimiento de síntesis

El procedimiento de síntesis se ilustra en el diagrama de la Figura 2.1. Para la síntesis hidrotérmica se utilizó una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón a una temperatura de 100 °C y un tiempo de síntesis de 24 h. Posteriormente, los sólidos obtenidos se lavaron 5 veces, mediante centrifugación con una mezcla de alcohol etílico y agua destilada (1:1 volumen). Los catalizadores se secaron en una estufa a 80 °C durante 12 horas y para remover completamente cualquier resto de surfactante se calcinaron a 150 °C durante 3 h y

posteriormente a 350 °C durante 6 h, en los dos casos con una velocidad de calentamiento de 1 °C min⁻¹.

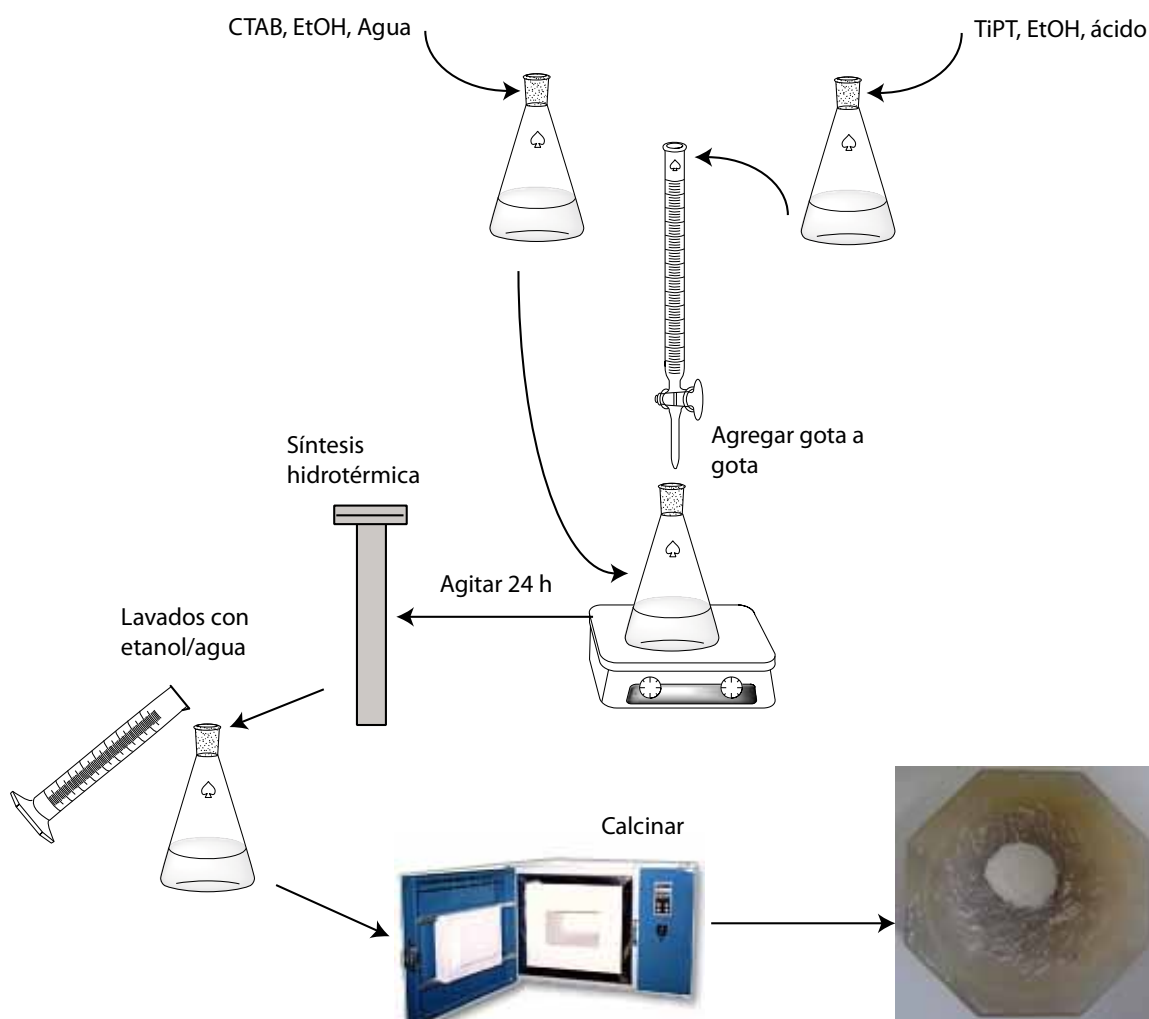


Figura 2.1: Procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores.

En la Tabla 2.1 se muestra las relaciones molares finales de cada uno de los componentes utilizados en la síntesis de los catalizadores.

Tabla 2.1: Relaciones molares utilizadas en la síntesis de los catalizadores

	Relaciones molares	
	TiO ₂ -H	TiO ₂ -A
HCl	3.0	0
CTAB	0.16	0.16
Ácido acético	0	3.0
TIPT	1	1
Agua	17	17
EtOH	20	20

2.2 Caracterización de los catalizadores

2.2.1.1 Difracción de rayos X

Para identificar y determinar las distintas fases cristalinas presentes en los catalizadores, éstos se analizaron por difracción de rayos X. Los análisis se realizaron, utilizando un ánodo de cobre, con una longitud de onda de 1.54 Å. Los difractogramas obtenidos se compararon con las cartas JCPDS correspondientes para identificar las fases cristalinas presentes.

2.2.1.2 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Debido a que en la síntesis de los catalizadores se empleó un surfactante como agente estructurante, es necesario determinar si después de la calcinación de los sólidos aun están presentes estas especies orgánicas. Los análisis de FT-IR son una herramienta rápida y sencilla para la identificación de tales compuestos orgánicos presentes en los catalizadores.

Los espectros se registraron en un equipo marca Nicolet modelo Nexus 470 FT-IR ESP, desde 400 a 4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 escaneos. Para esto, se prepararon pastillas de KBr (Aldrich, 99.9%), las cuales contenían 1% de catalizador, en una prensa hidráulica. Las pastillas se secaron a 100 °C por 24 h antes de su análisis.

2.2.1.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Una de las características más importantes de los semiconductores es su energía de banda prohibida (E_g), la cual determina la longitud de onda necesaria para lograr la separación de cargas. Para determinar la E_g , es necesario registrar el espectro de reflectancia difusa, a partir del cual se calcula la E_g . El procedimiento seguido se explica en el Anexo 6.4.

Para la medición del espectro de reflectancia difusa se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca GBC modelo Cintra 20, equipado con una esfera de integración. Los espectros se registraron en el intervalo de 200 a 500 nm con una resolución de 0.96 nm y una velocidad de 200 nm/min.

2.2.1.4 Fisisorción de nitrógeno

El área específica es otra característica que determina el desempeño de un semiconductor. Al aumentar ésta, también aumenta la cantidad de especies adsorbidas, lo que mejora la transferencia de cargas desde el semiconductor a los reactivos, debido a que existe una mayor cantidad de moléculas disponibles para reaccionar con los electrones o huecos generados.

Las propiedades de textura tales como área específica, diámetro y volumen de poro se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores. Para determinar el área específica se utilizó el método BET y para la determinación de los diámetros de poro se utilizó el método BJH. Las isothermas se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras, antes de su análisis, se calentaron a 300 °C por un período de 300 min.

2.3 Evaluación catalítica

2.3.1 Materiales y equipos

Para la realización de los experimentos se necesitaron los reactivos, materiales y equipos enumerados a continuación.

2.3.1.1 Reactivos

En las reacciones se utilizaron los siguientes reactivos

- Benzofenona (BZ): Aldrich, $\geq 99\%$.
- Bencidrol (BC): Fluka, $\geq 99\%$.
- Isopropanol (iPOH): Fermont, absoluto.
- Acetonitrilo (ACN): Fermont, grado HPLC
- Dióxido de titanio Degussa P25 ($\text{TiO}_2\text{-P25}$).

Todos los reactivos se usaron tal cual se recibieron y sin someterlos a algún procedimiento de purificación.

2.3.1.2 Equipo para la evaluación



Figura 2.2: Equipo experimental para la evaluación catalítica.

Las reacciones se realizaron en el sistema experimental mostrado en la Figura 2.2 Este sistema cuenta con una lámpara de Xe-Hg marca Newport modelo 6292 de 200 W con una emisión máxima en el ultravioleta cercano alrededor de los 360 nm. El espectro de emisión completo se muestra en la Figura 2.5.

La lámpara cuenta con una fuente que permite controlar la potencia en un intervalo de 50 a 200 W. La lámpara está contenida en una carcasa que cuenta con un sistema óptico que se encarga de concentrar la luz emitida por la lámpara (Figura 2.3), además de que permite ajustar la posición vertical y horizontal así como el tamaño del haz, esto permite enfocar la luz sobre la suspensión de fotocatalizador contenida en el reactor.

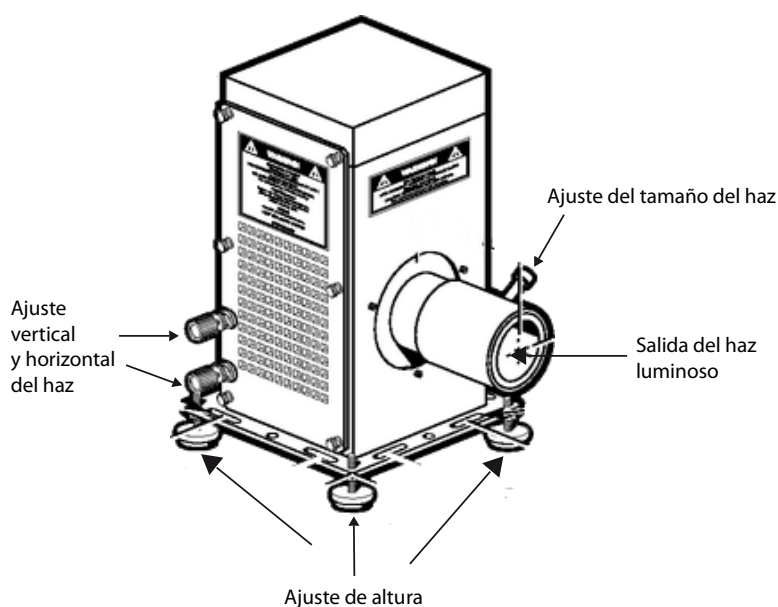


Figura 2.3: Carcasa de la lámpara Newport.

El arreglo experimental cuenta además con un sistema de enfriamiento, para mantener la temperatura del sistema de reacción constante a 25 °C, y con una parrilla con agitación magnética. El reactor utilizado consistió en un vial de 8 ml con agitación magnética, sumergido en un baño de agua, ilustrado en la Figura 2.4. La lámpara se colocó a una distancia de 70 cm

Para el análisis cuantitativo de las muestras de reacción se utilizó la técnica de HPLC. Estos análisis se realizaron en un cromatógrafo marca GBC equipado con una bomba isocrática y un detector UV-Vis (para la benzofenona la longitud de onda utilizada fue de 290 nm y para el

bencidrol fue de 205 nm). Se usó una columna C18 de 250 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno, una fase estacionaria Exsil ODS con un tamaño de partícula de 5 μ m y un diámetro de poro de 8 nm. La fase móvil fue una mezcla de disolventes constituida de 70 % acetonitrilo y 30 % agua con un flujo de 0.4 ml min⁻¹ y el volumen de inyección fue de 20 μ l. La identificación de productos de reacción se realizó por HPLC, comparando los tiempos de retención obtenidos con estándares de los compuestos a identificar (ver apéndice 6.3.).

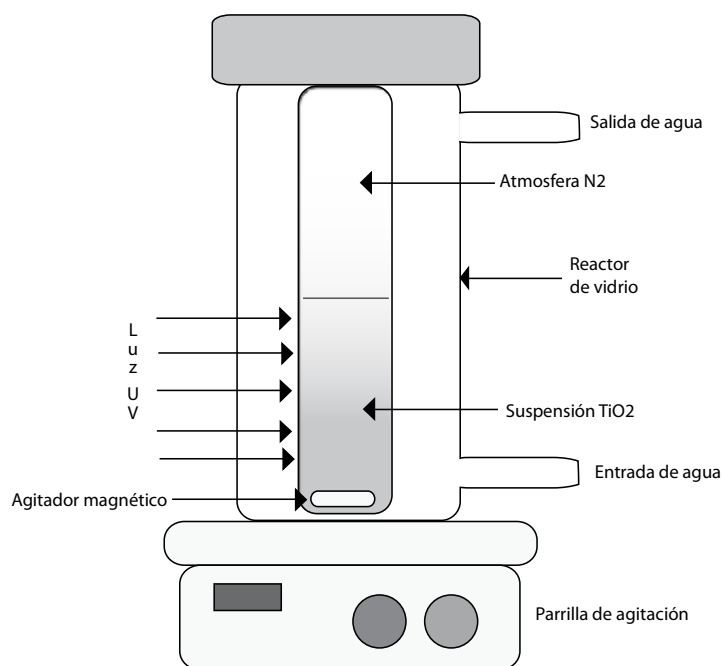


Figura 2.4: Esquema del reactor utilizado.

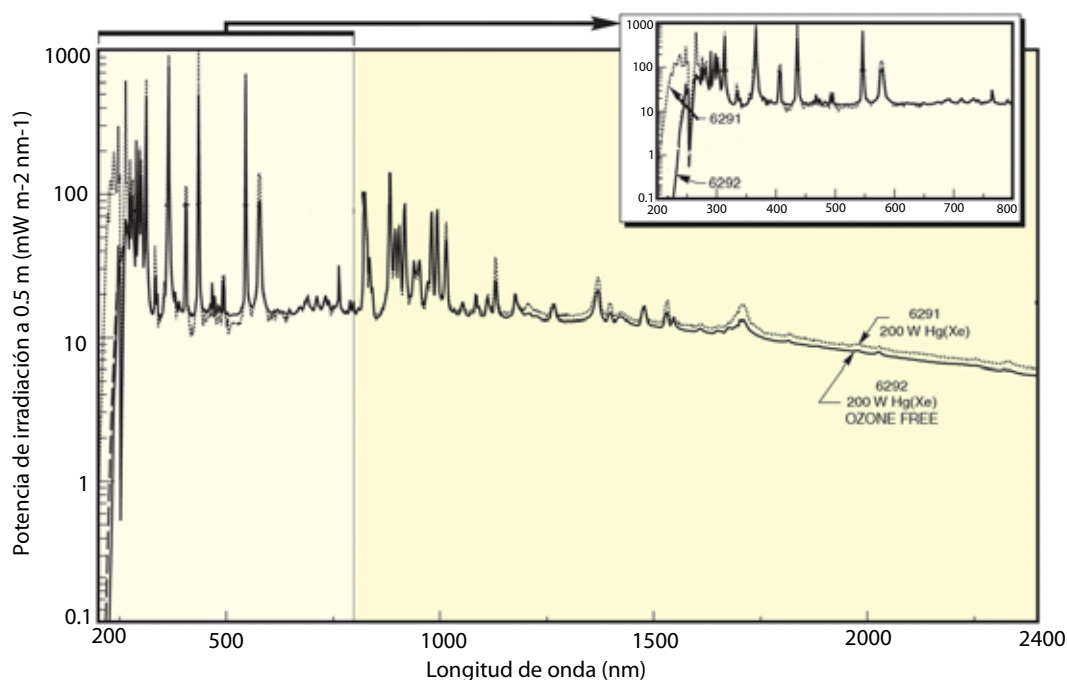


Figura 2.5: Espectro de emisión de la lámpara Newport

2.3.2 Reacción fotoquímica

Para estudiar la reacción fotoquímica de la benzofenona se realizó un experimento utilizando una disolución de benzofenona en acetonitrilo con una concentración de 1.8 mM. Como agente reductor se utilizó alcohol isopropílico con una concentración de 0.1 M. Las muestras de reacción se introdujeron en un baño ultrasónico para eliminar el oxígeno disuelto y se purgaron con nitrógeno. La reacción se estudió durante 45 min a una temperatura constante de 25 °C y se irradiaron con una potencia de 6.7 mW/cm².

2.3.3 Reacciones fotocatalíticas

Los componentes o reactivos necesarios para efectuar una reacción fotocatalítica son: el semiconductor, disolvente (para reacciones realizadas en medio líquido), una especie que se oxida (en este caso, un agente de sacrificio), otra que se reduce y luz de longitud de onda adecuada para la excitación del semiconductor. Por otro lado, algunos compuestos orgánicos son capaces de absorber luz y participar en reacciones fotoquímicas, tal es el caso de la benzofenona. Por esto es necesario probar diferentes sistemas de reacción para discriminar el efecto

de cada uno de los componentes antes mencionados. Los sistemas propuestos se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Componentes de los sistemas de reacción ^a

	Sistema	Sistema	Sistema	Sistema	Sistema	Sistema	Sistema
	1	2	3	4	5	6	7
Isopropanol	—	0.1 M	0.1 M	—	0.1 M	0.1 M	—
TiO₂	—	—	2 g/l	2 g/l	—	2 g/l	2 g/l
Luz UV	Si	Si	Si	Si	—	—	—

^a Concentración inicial de benzofenona: 1 mM, Disolvente: acetonitrilo, potencia de irradiación: 6.7 mW/cm².

2.3.3.1 Efecto del disolvente

Para conocer el efecto del disolvente sobre la reducción fotocatalítica de la benzofenona, se probaron distintos disolventes, debido a que las propiedades de los disolventes orgánicos tienen influencia sobre las posiciones de las bandas del semiconductor, las cuales se desplazan ligeramente de las posiciones observadas en agua. Dependiendo del disolvente, las bandas se desplazan hacia valores más negativos, lo que favorece las reacciones de reducción.

Los disolventes seleccionados fueron acetonitrilo e isopropanol. Se utilizó una concentración inicial de benzofenona de 1 mM, una concentración de catalizador de 2 g/l y una concentración de isopropanol de 0.1 M. Para la preparación de las muestras se siguió el procedimiento antes mencionado.

2.3.3.2 Efecto del agente reductor

Para determinar la influencia del agente reductor o donador de electrones sobre la reacción fotocatalítica y su distribución de productos se utilizaron 4 agentes reductores distintos. La concentración fue de 1 mM, con una concentración de catalizador Degussa P25 de 2 g/l.

Compuesto	Momento dipolar	Constante dieléctri-	Índice de re-
-----------	-----------------	----------------------	---------------

	(D)	ca	fracción
Metanol	1.7	33	1.3276
Etanol	1.69	25.3	1.3610
Isopropanol	1.58	18.3	1.3776
Trietilamina	0.66	2.418	1.4003

2.3.3.3 Variación de la masa de catalizador

Para determinar la influencia de la masa de catalizador sobre la reacción, se varió la concentración de catalizador desde 1 g/l hasta 4 g/l. La concentración de benzofenona fue de 1 mM y la concentración de isopropanol fue de 1 mM, utilizando como disolvente acetonitrilo.

2.3.3.4 Efecto de la concentración inicial de benzofenona

Para determinar la influencia de la concentración inicial de la benzofenona, se realizaron experimentos donde se varió la concentración desde 0.5 mM hasta 10 mM. Las demás condiciones experimentales fueron las siguientes: la concentración de catalizador fue de 2 g/l, la concentración de isopropanol fue de 0.1 M y la potencia de la lámpara fue de 100 W. Las muestras de reacción se prepararon de acuerdo al procedimiento mostrado en la Figura 2.6.

2.3.3.5 Efecto de la potencia radiante

Para analizar el comportamiento de la reacción en función de la intensidad luminosa se realizaron 3 experimentos donde se varió la potencia de la lámpara. Las potencias utilizadas fueron de 1.8, 4.3, 6.7 y 15.5 mW/cm², y las demás condiciones fueron las siguientes: concentración de benzofenona, 0.5 mM; concentración de isopropanol, 50 mM; concentración de catalizador, 2 g/l. La potencia radiante emitida por la lámpara, en el intervalo comprendido entre 335 y 380 nm, se midió con un radiómetro marca UVP modelo UVX.

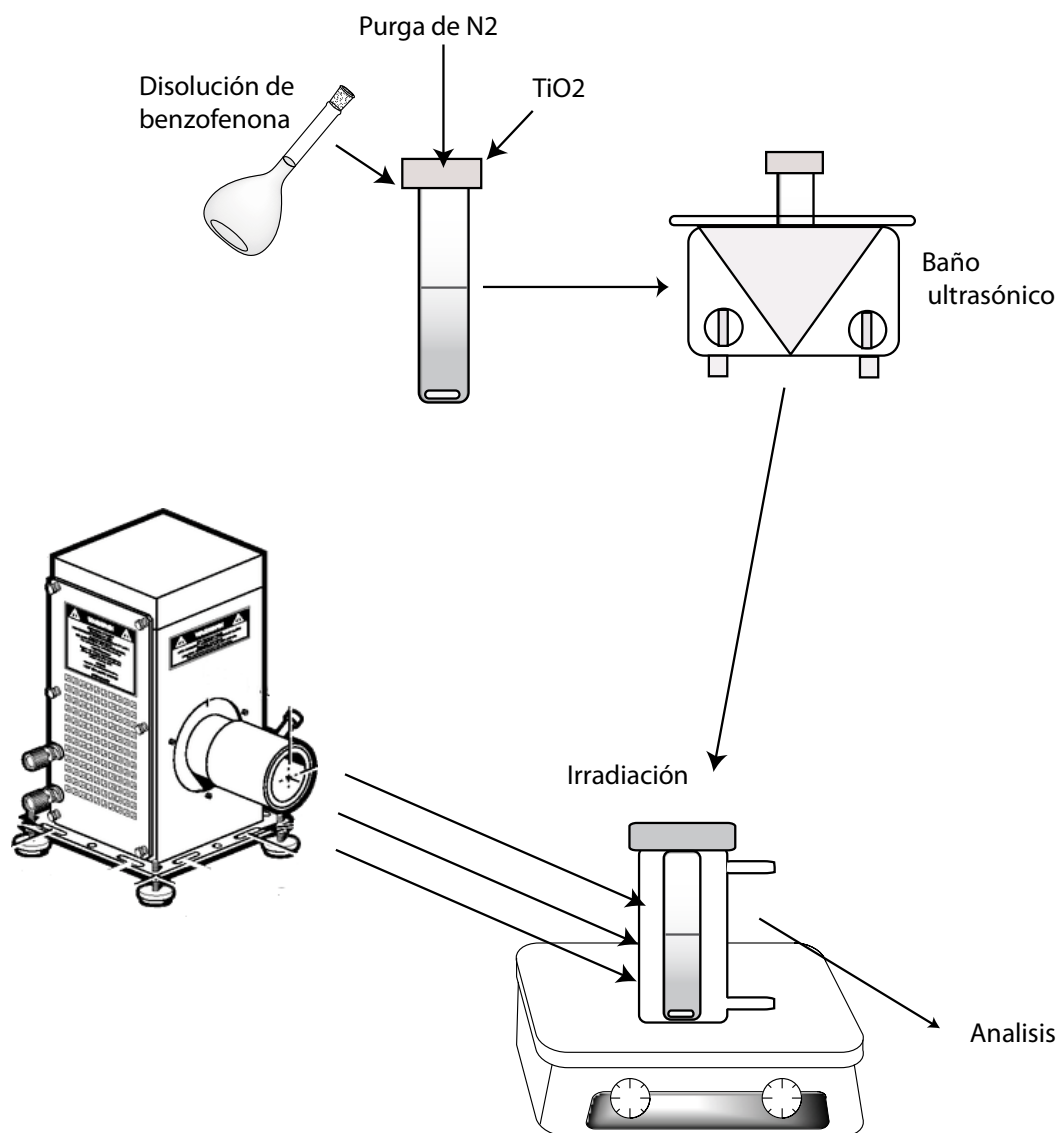
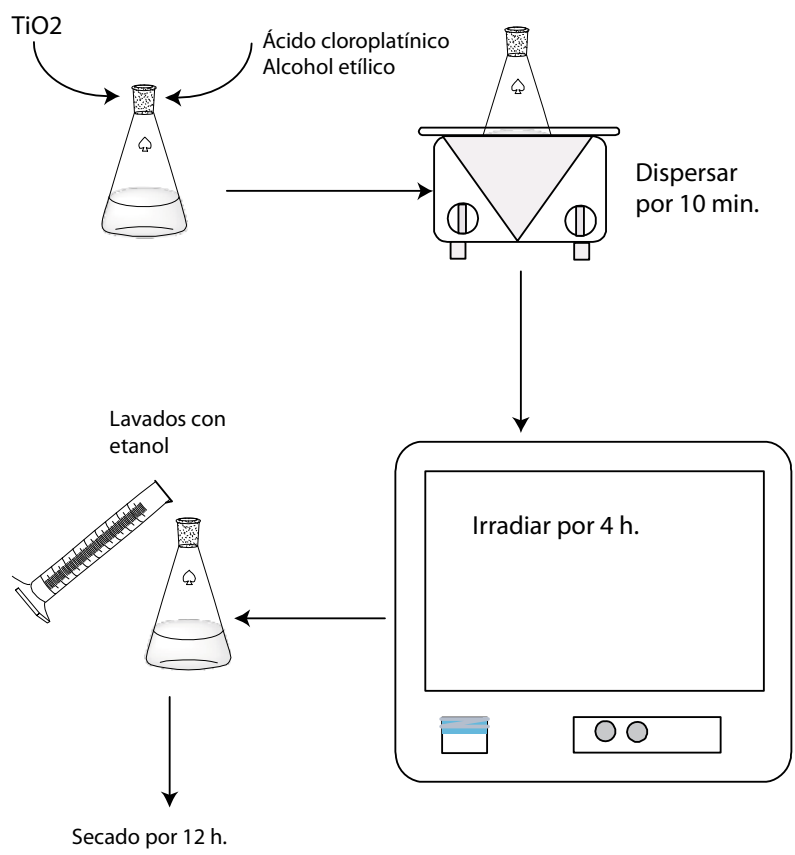


Figura 2.6: Procedimiento experimental para la realización de las reacciones fotocatalíticas

2.3.3.6 Metalización del TiO₂

Para realizar la metalización del TiO₂ se utilizó una solución de ácido cloroplatínico, con una concentración de platino de 1 mg/ml. La cantidad utilizada de platino fue de 0.5 % en peso. Se pesaron 500 mg de catalizador y se dispersaron en 50 ml de etanol mediante un baño ultrasónico por 5 min. Después la suspensión se irradió en un fotorreactor LuzChem equipado con 8 lámparas de Hg durante 2 horas. Posteriormente, los sólidos se lavaron 5 veces con etanol y se secaron a 100 °C durante 12 horas



3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de los catalizadores

3.1.1 Difracción de rayos X

En la síntesis de los catalizadores de TiO_2 se utilizó el ácido acético y el ácido clorhídrico para disminuir la velocidad de hidrólisis y condensación del TiPT. Estos ácidos tuvieron influencia en la composición cristalina del TiO_2 obtenido. En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas de los dos catalizadores. El catalizador sintetizado con ácido acético (TiO_2 -A) está formado únicamente por anatasa, lo cual se corrobora por los picos característicos a 2θ de 25° , 38° , 48° y 54° [52]. La obtención de anatasa durante la síntesis de TiO_2 con ácido acético se explicó por la formación de complejos bidentados, que facilita la cristalización del TiO_2 amorfo hacia anatasa [53]. En cambio, el catalizador sintetizado con ácido acético (TiO_2 -H) está formado por una mezcla de las tres estructuras cristalinas: anatasa 72 %, rutilo 10 % y el resto brukita. El uso de HCl durante la síntesis favorece la formación de las 3 fases cristalinas [53, 54]. Por otro lado, de acuerdo con la Figura 3.2, el catalizador TiO_2 -P25 está compuesto por un 75 % de anatasa y un 25 % de rutilo.

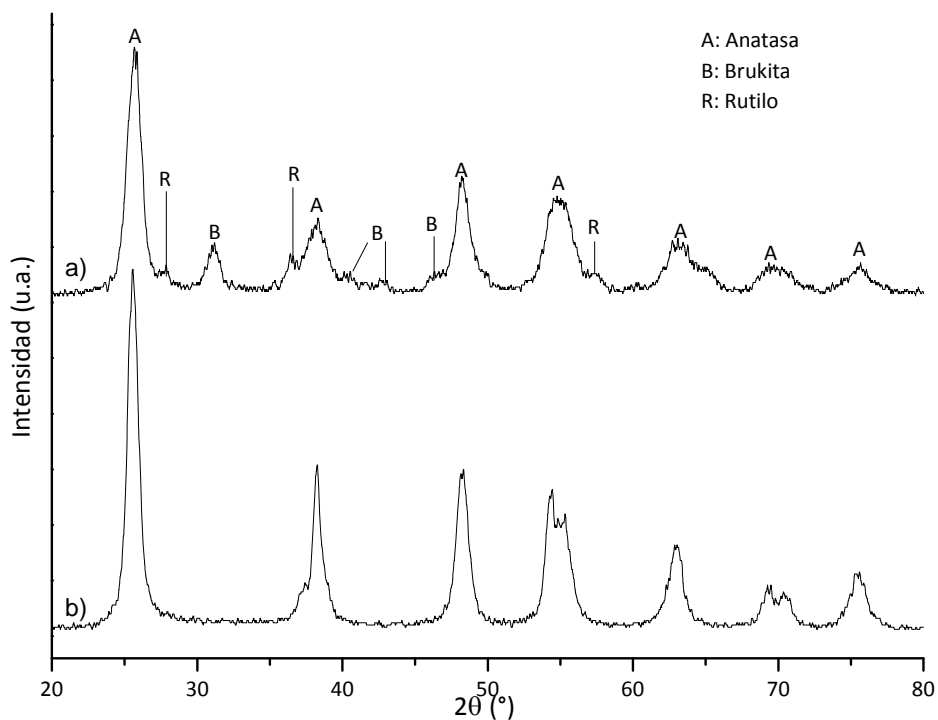


Figura 3.1: Difractogramas de los catalizadores a) TiO_2 -H y b) TiO_2 -A, calcinados a 350°C .

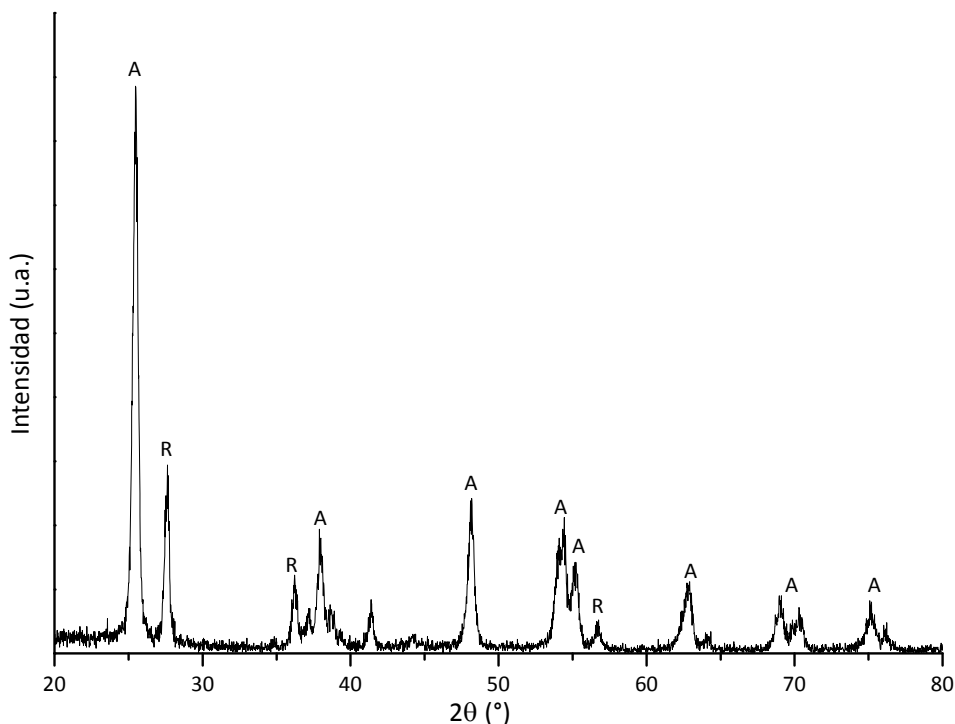


Figura 3.2: Difractograma del TiO₂ Degussa P-25.

Para calcular el diámetro de partícula de los tres catalizadores se utilizó la ecuación de Scherrer (ecuación 3-1), donde B es una constante que varía entre 0.89 y 1, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, L es el ancho a la altura media del pico en radianes y θ es el ángulo de difracción.

$$D = \frac{B \lambda}{L \cos \theta} \quad 3-1$$

Los resultados obtenidos son los siguientes: para el TiO₂-P25 el tamaño de partícula es de 20 nm, para el TiO₂-A es de 9.5 nm y para el TiO₂-H es de 7.2 nm. En el tratamiento hidrotérmico el tamaño de partícula es determinado por la duración y temperatura del tratamiento [55]. En este caso el uso de distintos ácidos no tuvo una influencia significativa sobre esta propiedad.

3.1.2 Fisisorción de Nitrógeno

La reducción en la velocidad de condensación, fue más evidente cuando se usó el HCl. En el caso del ácido acético, la condensación de las especies de titanio fue casi inmediata, formán-

dose un precipitado blanco que no se formó en el caso del HCl. En la Figura 3.3 se muestra los coloides preparados en cada uno de los casos.

La velocidad de condensación de las especies de titanio, formadas durante la hidrólisis, tiene una influencia significativa sobre las propiedades de textura del material. Si se presenta una rápida condensación, las moléculas del precursor de titanio no tienen tiempo suficiente para organizarse alrededor de las moléculas de surfactante que sirven como agente estructurante, por lo que el material tiene una estructura más desordenada y, también, una distribución de poros más amplia. En la Figura 3.4 se muestra la distribución de poros y en la Tabla 3.1 el resumen de las propiedades de textura de los materiales sintetizados con HCl y con ácido acético.

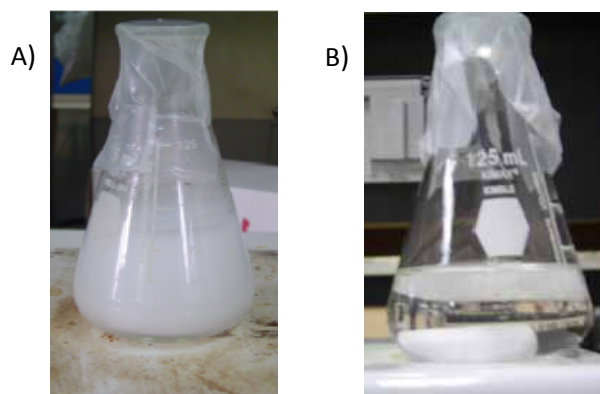


Figura 3.3: Efecto del ácido utilizado en la formación del sol: A) Ácido acético y B) Ácido clorhídrico.

Tabla 3.1: Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Ácido	Diámetro de poro (BJH, nm)	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
TiO ₂ -H	HCl	8.0	140.6	0.315
TiO ₂ -A	Ácido acético	15.2	113.9	0.513

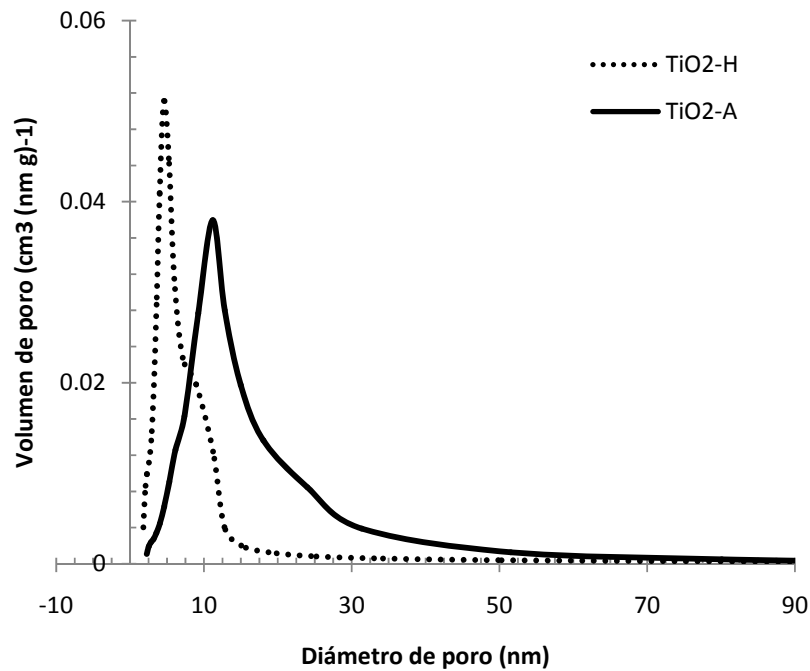


Figura 3.4: Distribución de poros de los catalizadores.

El material sintetizado con HCl presenta una distribución de poros más estrecha que empieza en 2 nm y termina en 13 nm, con un diámetro promedio de 8 nm. En el caso del ácido acético, esta distribución comienza también en 2 nm pero termina en 45 nm, con un diámetro promedio de 15 nm.

El catalizador preparado con HCl tiene un área específica ligeramente mayor que el preparado con ácido acético. Este efecto puede atribuirse a la distribución de poros estrecha del primer catalizador. En la Figura 3.5 se observa el volumen acumulado de poro en función del diámetro. De acuerdo con esto, el catalizador TiO₂-H alcanza aproximadamente el 80 % del volumen de poro cuando el diámetro alcanza un valor de 12 nm, mientras que el catalizador TiO₂-A alcanza el mismo porcentaje cuando el diámetro tiene un valor de 25 nm, por lo que el catalizador TiO₂-H tiene una distribución de poros más estrechas. Otro factor que puede afectar el área es el tamaño de partícula: el área específica tiende a aumentar al disminuir el tamaño. De acuerdo con los resultados obtenidos por rayos X, el catalizador TiO₂-H tiene un tamaño de partícula ligeramente menor que el catalizador TiO₂-A, y su área es ligeramente mayor.

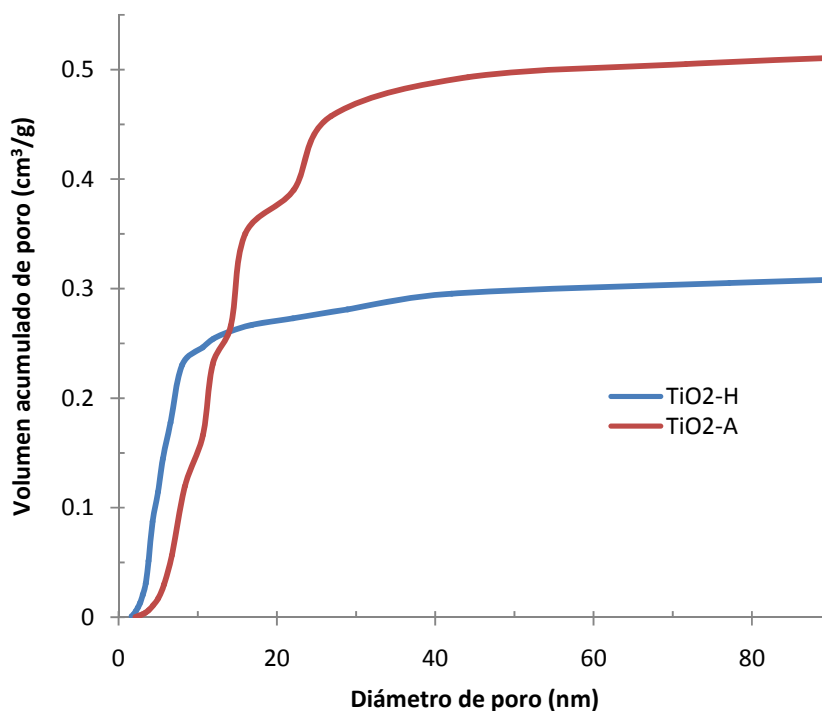


Figura 3.5: Volumen acumulado de poro de los catalizadores calcinados a 350 °C.

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores se muestran en la Figura 3.6. Por debajo de una presión relativa de 0.4 no se observa un cambio de pendiente, indicativo de la formación de una multicapa durante la adsorción. Por este hecho, las isothermas de los dos catalizadores son del tipo V las cuales se asocian con algunos materiales porosos [56].

Por otro lado, el catalizador TiO₂-A presenta un ciclo de histéresis de tipo 3 (H3), que se asocia con partículas con forma de disco, que se aglomeran para formar poros con geometría rectangular [56]. Esta formación de aglomerados se explica por la rápida hidrólisis y condensación que se observó durante la preparación de los catalizadores. El catalizador TiO₂-H presenta un ciclo de histéresis más compleja, ya que es una combinación de los tipos 2 (H2) y 3 (H3). Por debajo de una presión relativa de 0.9, el tipo H2, lo que indica la presencia de poros cilíndricos o del tipo “cuello de botella” [56], es decir, que tienen una entrada estrecha y una parte interna más amplia. Sin embargo, por encima de 0.9 de presión relativa, el ciclo de histéresis presenta una forma similar a H3, debido posiblemente a la aglomeración de partículas durante la síntesis hidrotérmica.

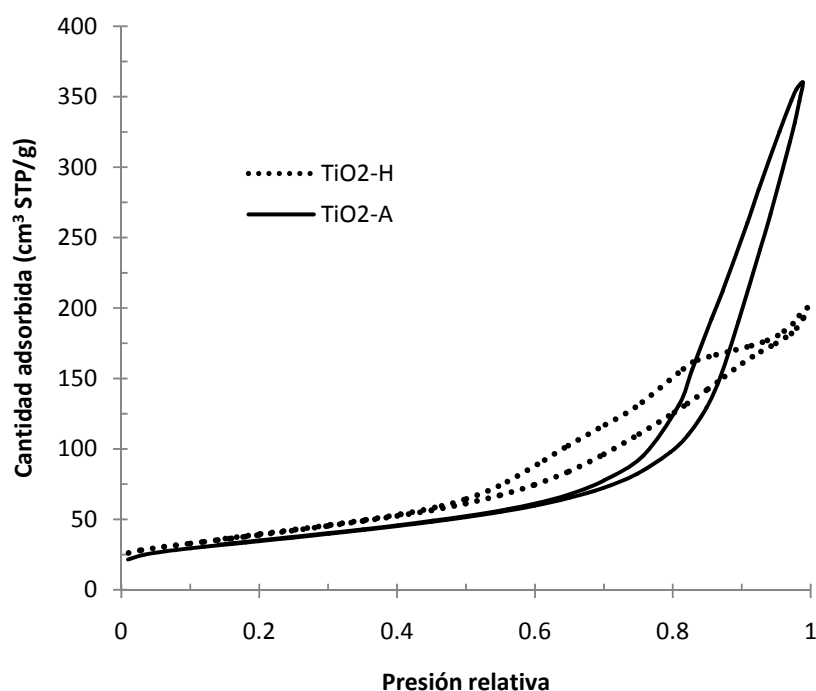


Figura 3.6: Isotherma de adsorción-desorción de los catalizadores.

3.1.3 Espectroscopia UV-Vis

La absorción de luz de los catalizadores depende su composición cristalina. En la Figura 3.7 se presentan la absorción de luz de los catalizadores sintetizados $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-H}$ y del catalizador comercial $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y $\text{TiO}_2\text{-H}$ presentan una absorción de luz muy similar, como consecuencia de que son una mezcla de anatasa y rutilo: el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ tiene una composición de 75 % anatasa y 25 % rutilo mientras que el $\text{TiO}_2\text{-H}$ tiene una composición de 72 % anatasa y 10 % rutilo. La diferencia en las absorciones se ve reflejada en los valores de E_g , mostrados en la Tabla 3.2 (los valores se calcularon de acuerdo al procedimiento explicado en el anexo 6.4). El catalizador $\text{TiO}_2\text{-A}$ tiene una E_g de 3.27 eV, debido a que es anatasa pura. En cambio los otros dos catalizadores tiene un valor de E_g intermedio entre 3.27 y 3.01 eV, que son los valores de energía de banda prohibida de la anatasa y el rutilo, respectivamente. El $\text{TiO}_2\text{-P25}$ tiene la menor E_g , debido a la mayor cantidad de rutilo que presenta.

Tabla 3.2: Valores de E_g de los catalizadores.

Catalizador	E_g (eV)	λ (nm)
P25	3.18	390
TiO ₂ -H	3.25	381
TiO ₂ -A	3.27	379

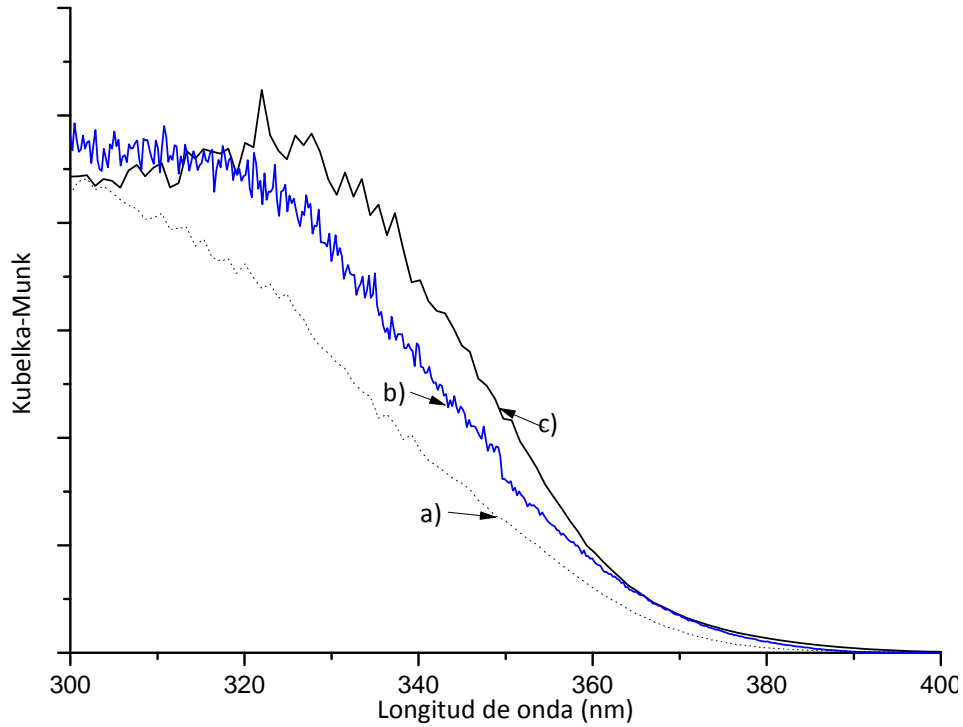


Figura 3.7: Espectros reflectancia difusa de los catalizadores a) TiO₂-A, b) TiO₂-P25, c) TiO₂-H.

3.1.4 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Debido a que en la síntesis de los catalizadores se usó un surfactante, es necesario someterlos a una calcinación. Para determinar la existencia de residuos de surfactante después del proceso de calcinación, se midió el espectro IR de los catalizadores frescos y calcinados. En la Figura 3.8 se presentan los espectros del catalizador TiO₂-A. Antes de la calcinación se observan vibraciones en el intervalo de 2950-2910 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones C-H del surfactante. La intensidad que presentan en el espectro del catalizador fresco indica que durante el lavado efectuado después del tratamiento hidrotérmico se remueve una gran cantidad de surfactante. En cambio para el catalizador TiO₂-H (ver Figura 3.9) aún después de los lavados existe surfactante en el catalizador, el cual se elimina después de la calcinación.

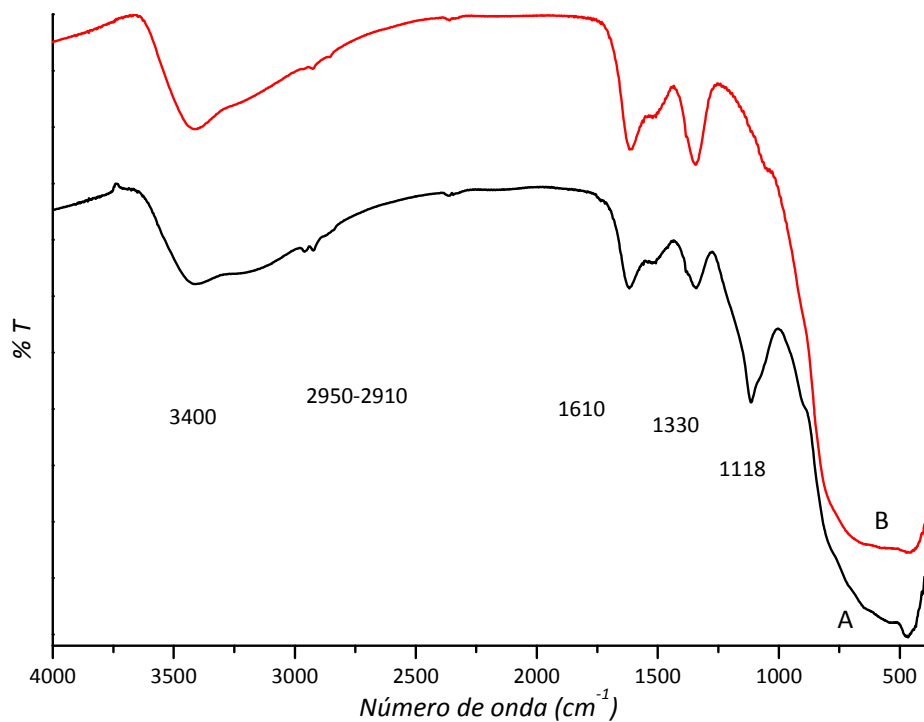


Figura 3.8: Espectro FTIR del catalizador TiO₂-A: A) después de calcinar B) antes de calcinar.

Esta diferencia se debe a que durante la síntesis del catalizador TiO₂-A, la formación de poros se produce por la aglomeración de partículas, mientras que para el otro catalizador la formación de poros debe a la condensación del TiO₂ alrededor del surfactante. Esto ocasiona que sea más difícil remover el agente estructurante del interior de los poros, lo cual sólo se logra mediante la calcinación del material.

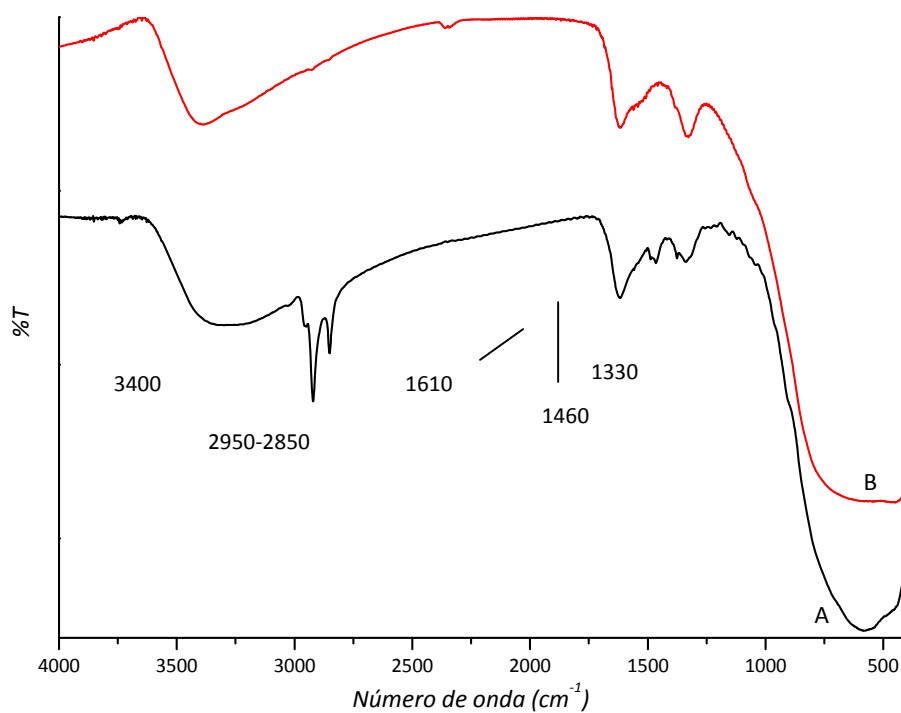


Figura 3.9: Espectro FTIR del catalizador TiO₂-H: A) después de calcinar, B) antes de calcinar.

3.2 Evaluación catalítica

Para determinar la influencia de algunas condiciones de reacción, se seleccionó el catalizador TiO_2 -P25. Las variables que se estudiaron fueron: la masa de catalizador, la concentración inicial de reactivo, la intensidad luminosa, así como el efecto de la metalización del catalizador

3.2.1 Reacciones de referencia

En la Figura 3.10 se muestra la distribución cualitativa de los productos en los diferentes sistemas de reacción. La benzofenona reacciona cuando el sistema se irradia con luz ultravioleta, como sucede en el sistema 1 y 2, donde se puede observar que la presencia del TiO_2 no es necesaria para que se realice una reacción, ya que la benzofenona puede reducirse por medio de una reacción fotoquímica en presencia de un agente reductor (Sistema 2) como alcoholes [57] o aminas [58], y en algunos casos en la presencia de otros compuestos orgánicos como tolueno y cumeno [59] y acetonitrilo (Sistema 1) [2].

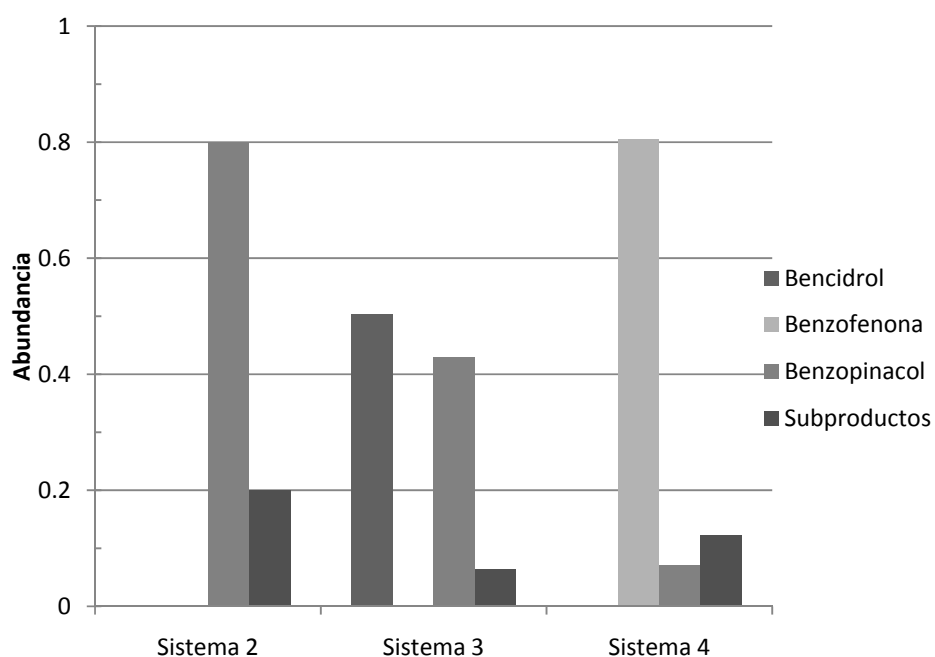
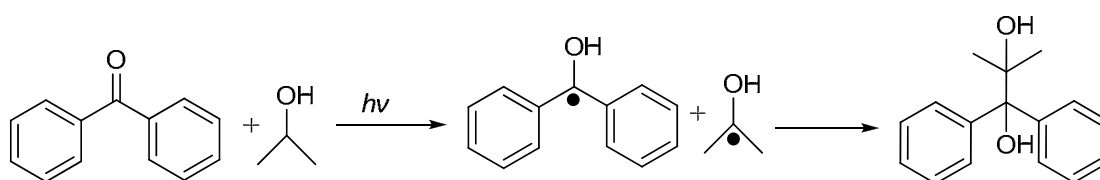


Figura 3.10: Distribución de productos para los diferentes sistemas de reacción, después de 45 min de irradiación.

Comparando la Figura 3.11 y la Figura 3.12 se observa la influencia del TiO_2 sobre la distribución de los productos en el sistema 2 y 3 (reacción fotoquímica y la fotocatalítica, respectivamente). En el sistema 2 se observa la formación de dos productos principales, siendo el benzopinacol el producto mayoritario. El otro producto observado, con un tiempo de retención de 8.6 min, puede ser el 2-metil 1,1-difenil 1,2-propanodiol obtenido de la condensación de una molécula de benzofenona y una molécula de isopropanol [3], tal como se representa en el Esquema 3.1. En presencia del TiO_2 (Sistema 3), la benzofenona también reacciona, aunque en este caso, además de los productos de la reacción fotoquímica, se detecta la presencia de bencidrol. La obtención de bencidrol se atribuye exclusivamente a una reacción fotocatalítica, ya que en ningún trabajo previo se reporta la formación de bencidrol por vía fotoquímica, bajo las condiciones experimentales estudiadas.



Esquema 3.1: Formación del 2-metil 1,1-difenil 1,2-propanodiol durante la reducción fotoquímica de la benzofenona

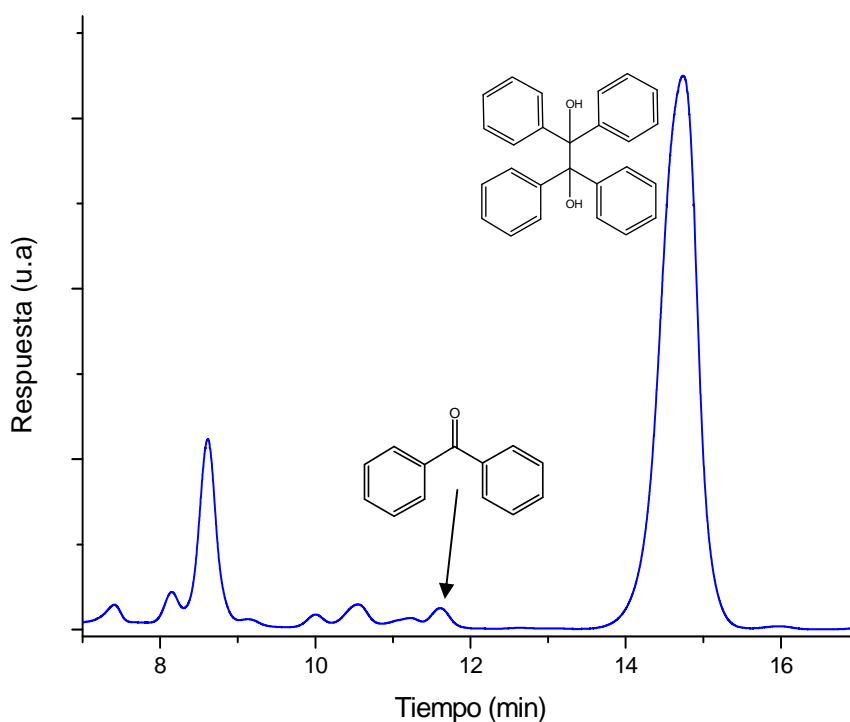


Figura 3.11: Cromatograma del Sistema 2 (reacción fotoquímica), después de 45 min de irradiación.

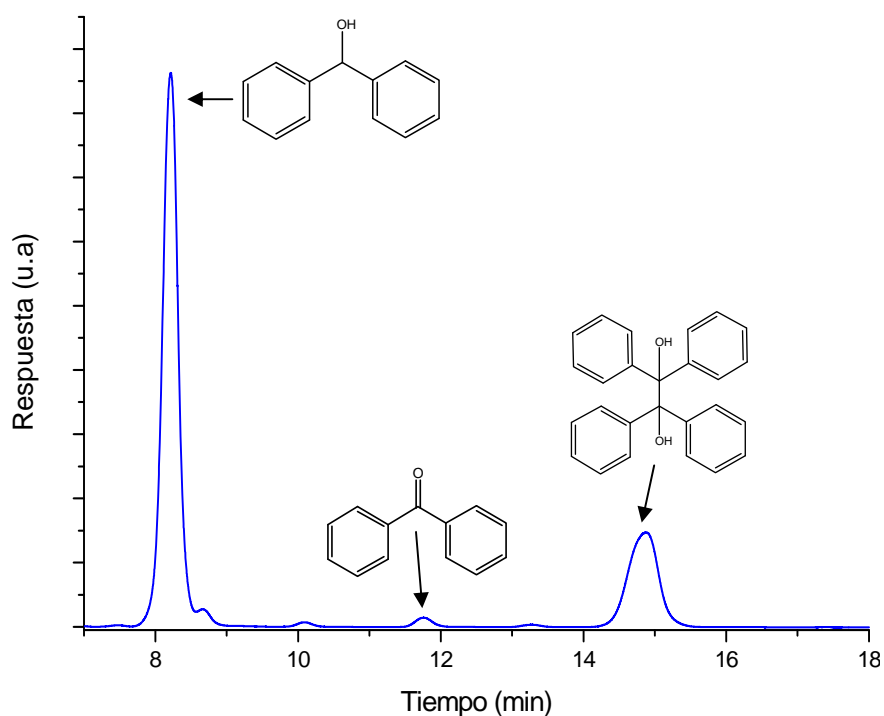


Figura 3.12: Cromatograma del Sistema 3 (reacción fotocatalítica), después de 45 min de irradiación.

El hecho de que en la sistema 3 aparezcan los productos detectados en el sistema 2, puede ser resultado de que en este sistema, aparte de la reacción fotocatalítica, también se esté llevando a cabo la reacción fotoquímica, debido a que la benzofenona absorbe luz con una longitud igual o menor a 385 nm (ver Figura 3.13), y se sabe que esta absorción causa una excitación de la molécula de benzofenona, la cual puede participar en una reacción química [57]. Por otro lado, la E_g del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ tiene un valor de 385 nm, lo cual indica que también absorbe luz con una longitud de onda igual o menor a 380 nm. Para poder comparar el comportamiento de las dos reacciones, es necesario analizar con mayor detenimiento la reacción fotoquímica.

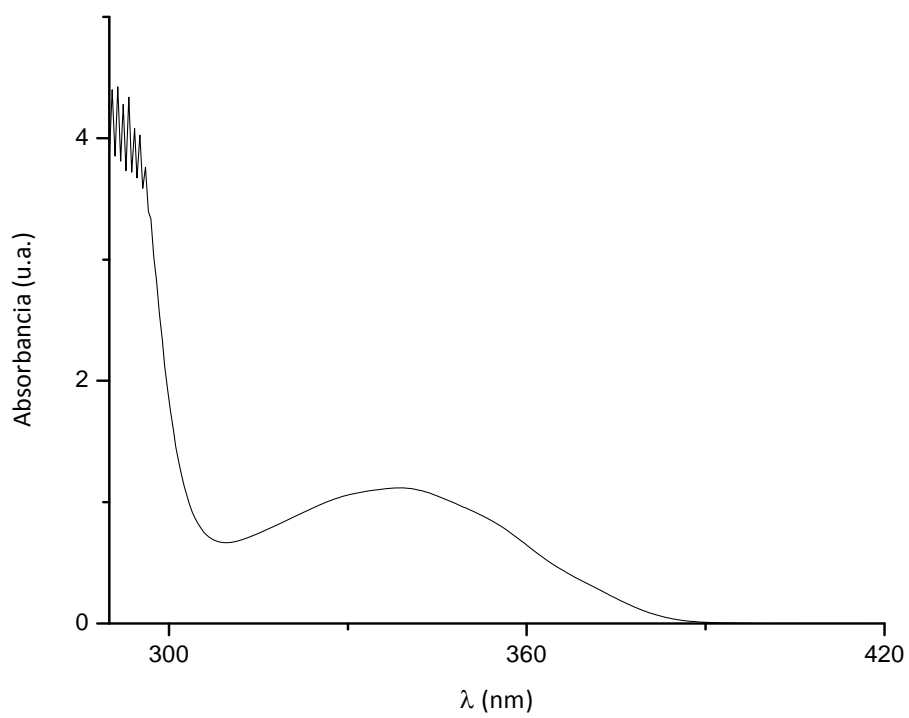


Figura 3.13: Espectro de absorción de luz de la benzofenona 11 mM en acetonitrilo.

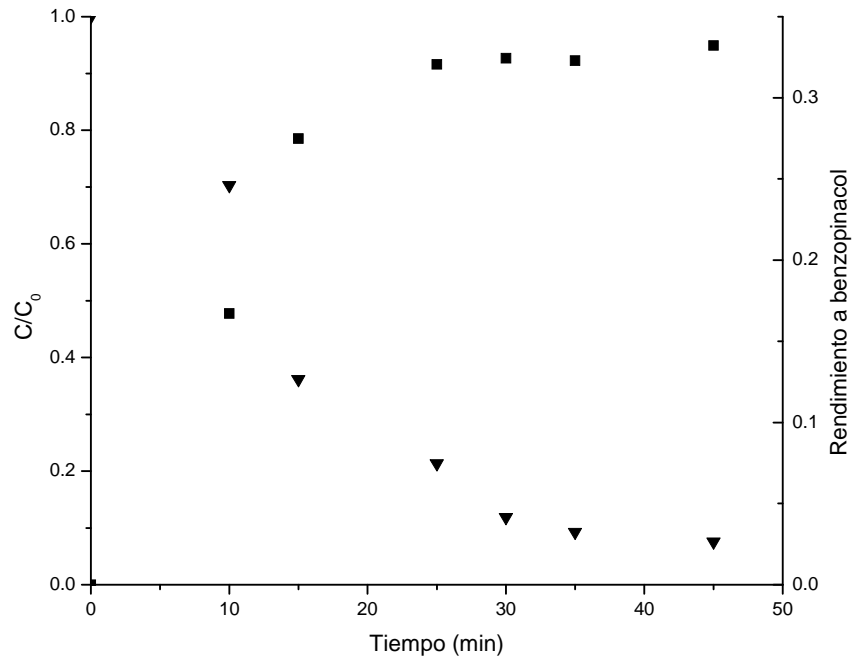


Figura 3.14: Concentración relativa de benzofenona y rendimiento aparente a benzopinacol en función del tiempo durante la reacción fotoquímica ($C_0 = 1.8 \text{ mM}$).

En la Figura 3.14 se muestra la conversión de benzofenona y el rendimiento aparente hacia benzopinacol en función del tiempo, en la reacción fotoquímica. Después de 45 min de irradiación se tiene un conversión del 93 % y una selectividad aparente a benzopinacol del 35 %.

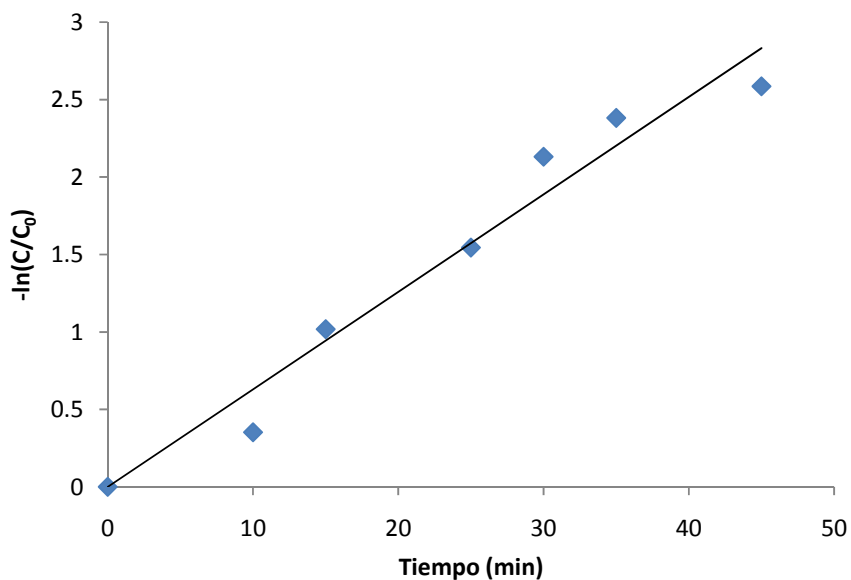


Figura 3.15: Ajuste cinético de orden 1 para la reacción fotoquímica.

La reacción se ajusta a una cinética aparente de primer orden, debido a que la concentración de isopropanol fue mucho mayor que la concentración de benzofenona, y por lo tanto podemos considerarla constante. Este ajuste arroja una pseudoconstante de 0.063 min^{-1} , con un coeficiente de correlación de 0.9885.

Finalmente, es necesaria la presencia de un agente donador de electrones para la formación de bencidrol, tal como se observó en los resultados del Sistema 4, donde no se detectó bencidrol y sólo se formaron los productos de la reacción fotoquímica. En todos los casos donde no se irradió (sistemas 5, 6 y 7), no se llevó a cabo reacción alguna.

3.2.2 Efecto del disolvente

Se sabe que los disolventes polares son adecuados para realizar las reducciones fotocatalíticas [26]. En la reducción fotoquímica de la benzofenona dos de los disolventes más utilizados son el isopropanol [57] y el acetonitrilo [2], y se probaron estos dos disolventes en la reducción fotocatalítica.

En la Figura 3.16 se presenta el cromatograma de la reacción llevada a cabo en isopropanol. En este sistema no fue necesario el uso de un agente de sacrificio ya que el isopropanol realizó la función de disolvente y agente de sacrificio. Comparando con la Figura 3.12, donde se utilizó acetonitrilo como disolvente e isopropanol como agente de sacrificio, se observa que no se forma una cantidad detectable de bencidrol y, además, se formó un nuevo producto, con un tiempo de retención de 12.15 min. Así pues, sólo se forma bencidrol cuando se utiliza acetonitrilo como disolvente.

Este comportamiento puede explicarse en función de la polaridad del disolvente; el isopropanol tiene un momento dipolar de 1.58 D y el acetonitrilo de 3.92 D. Anteriormente se encontró que sólo en disolventes polares tienen lugar las reacciones de reducción fotocatalítica, debido a que en las reacciones donde están involucrados sustratos polares se ven favorecidos por un medio de reacción polar, ya que se mejora la interacción entre estos sustratos y el semiconductor [26].

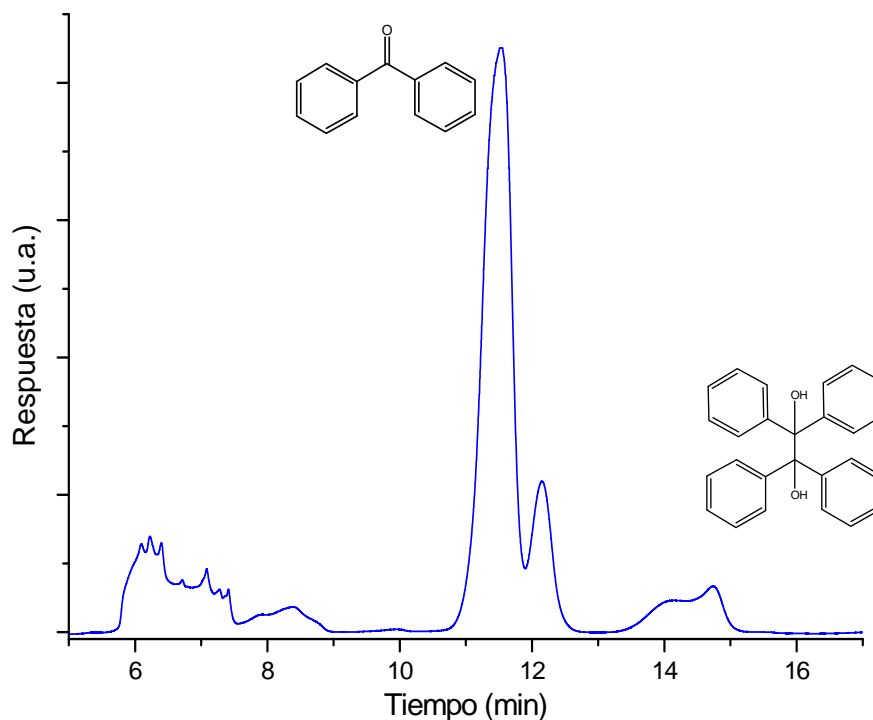


Figura 3.16: Cromatograma de la reacción fotocatalítica utilizando isopropanol como disolvente.

3.2.3 Efecto del agente reductor

En la Figura 3.17 se muestra la distribución cualitativa de los productos en función del agente reductor utilizado. En todos los casos se obtuvo bencidrol, con el siguiente orden decreciente: Trietilamina > isopropanol > etanol, metanol.

En la Tabla 3.3 se presentan los diferentes compuestos detectados en la reacción con diferentes agentes reductores. Los tres compuestos principales, bencidrol, benzofenona y benzopinacol, se identificaron empleando soluciones estándar mediante HPLC. En todos los casos se obtuvieron otros compuestos, que hasta el momento no se han podido identificar, que se agrupan como subproductos no identificados, que se podrían formar por las reacciones de oxidación del agente de sacrificio.

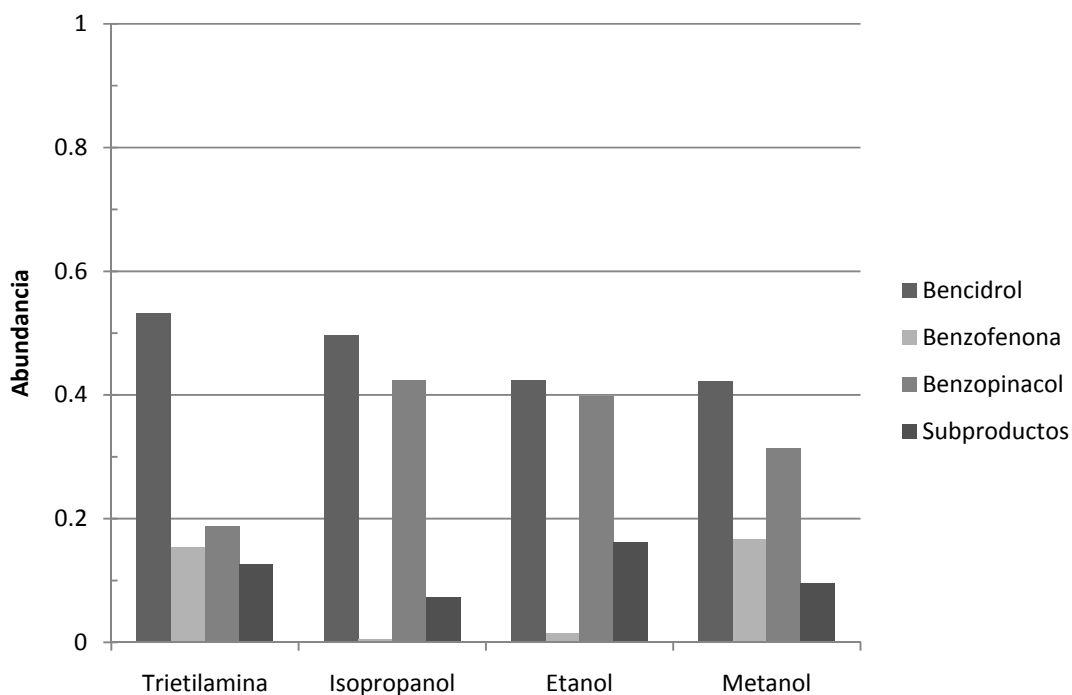


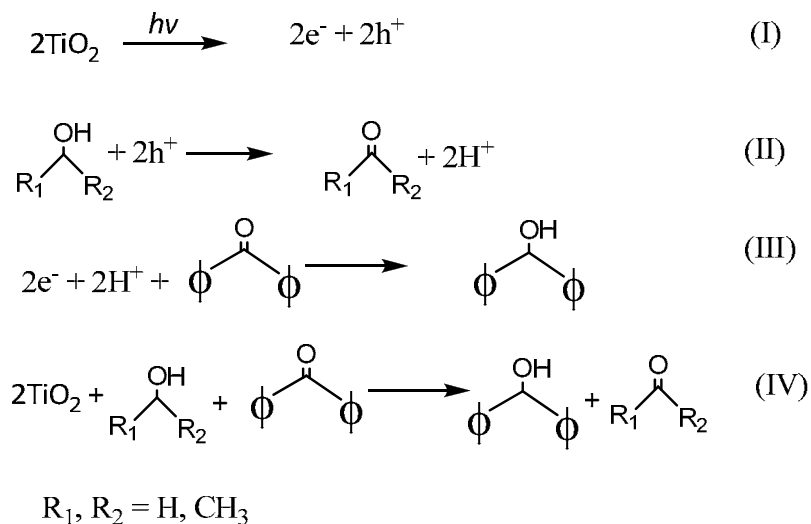
Figura 3.17: Influencia del agente reductor en la distribución cualitativa de los productos

Tabla 3.3: Compuestos obtenidos en la reducción fotocatalítica de benzofenona con diferentes agentes reductores

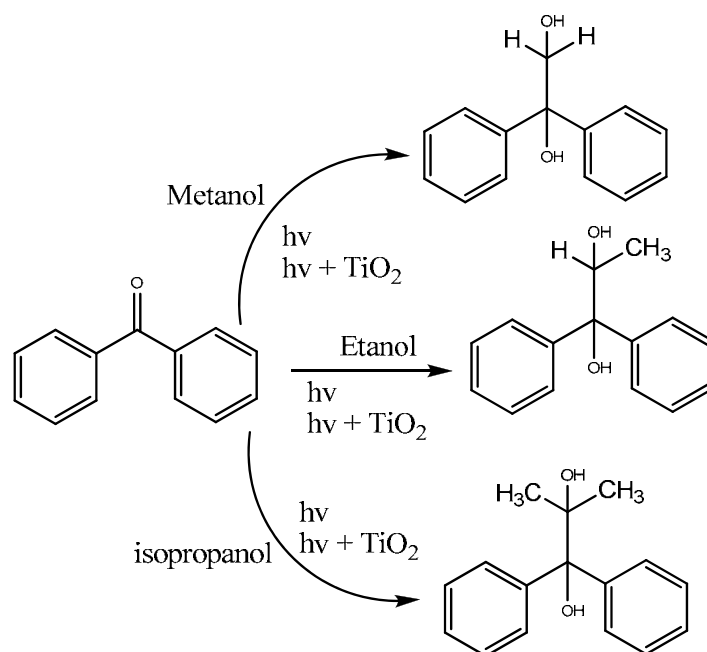
Compuesto	Tiempo de retención	Agente reductor			
		Metanol	Etanol	Isopropanol	Trietilamina
1	6.52				Detectado
2	6.82	Detectado			
3	7.51		Detectado		
Bencidrol	8.04	Detectado	Detectado	Detectado	Detectado
4	8.61		Detectado	Detectado	
Benzofenona	11.41	Detectado	Detectado	Detectado	Detectado
Benzopinacol	14.58	Detectado	Detectado	Detectado	Detectado

Por ejemplo, como producto de la oxidación del metanol se obtiene formaldehído y de la oxidación del etanol se obtiene el acetaldehído, como se muestra en el Esquema 3.2. La formación de los ácidos carboxílicos es poco probable debido a la ausencia de oxígeno y agua del medio de reacción. También pueden formarse productos por la condensación de una molécula del agente de sacrificio y una molécula de benzofenona [3], como se resume en el Esquema

3.3. Esto no aplica para el caso de la trietilamina, donde estos subproductos solo pueden ser resultado de la oxidación de este agente de sacrificio [50].



Esquema 3.2: Etapas de reacción en la reducción fotocatalítica de la benzofenona.



Esquema 3.3: Formación de dioles por condensación de benzofenona y el agente de sacrificio.

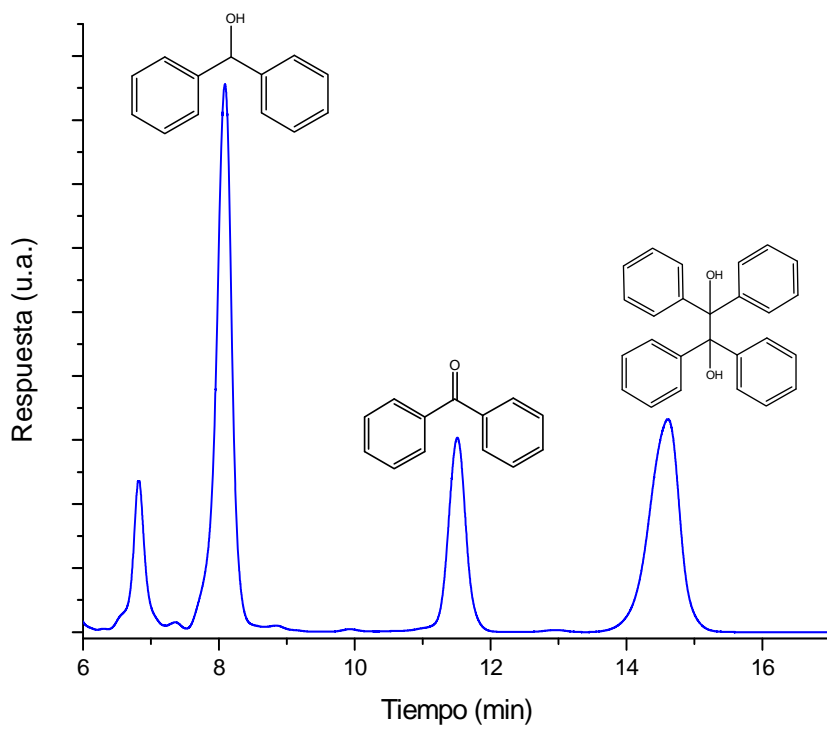


Figura 3.18: Cromatograma de la reducción fotocatalítica de la benzofenona con metanol.

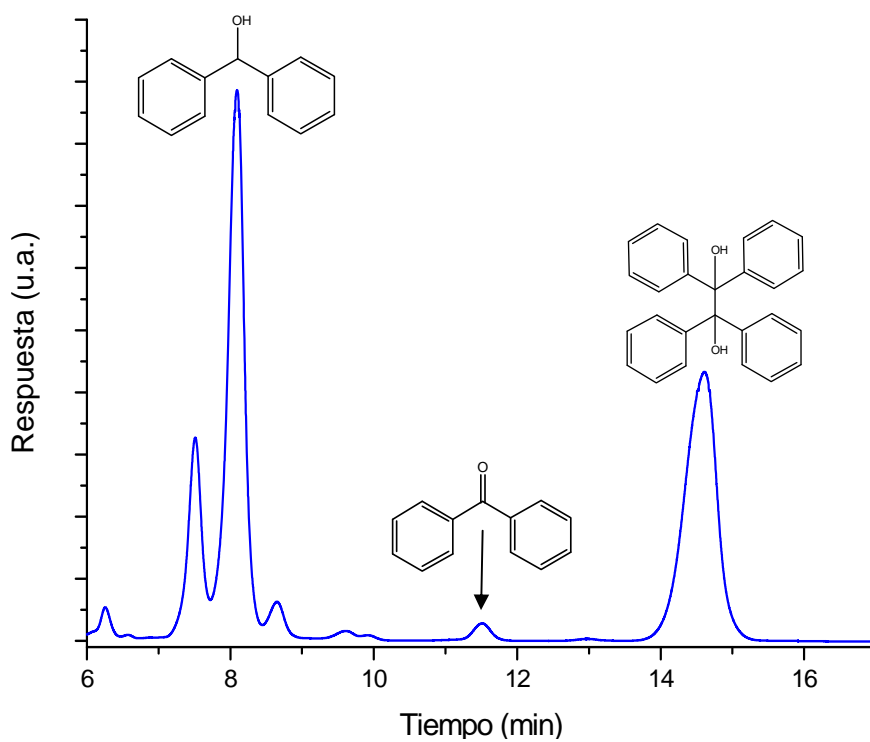


Figura 3.19: Cromatograma de la reducción fotocatalítica de la benzofenona con etanol.

En la Figura 3.18 y en la Figura 3.19 se presenta los cromatogramas de las reacciones empleando metanol y etanol como agentes reductores. En todos los casos los productos mayoritarios de la reacción fueron el bencidrol y el benzopinacol, aunque el porcentaje de bencidrol obtenido fue parecido, pasando del 42 % para el etanol y el metanol a 53 % para la trietilamina.

3.2.4 Efecto del catalizador

Las variables que se compararon fueron la conversión de benzofenona y el rendimiento del bencidrol. Los catalizadores sintetizados y el Degussa P25, utilizado como referencia, se evaluaron bajo las mismas condiciones de reacción. En la Figura 3.20 se observa la distribución cualitativa de los productos obtenidos.

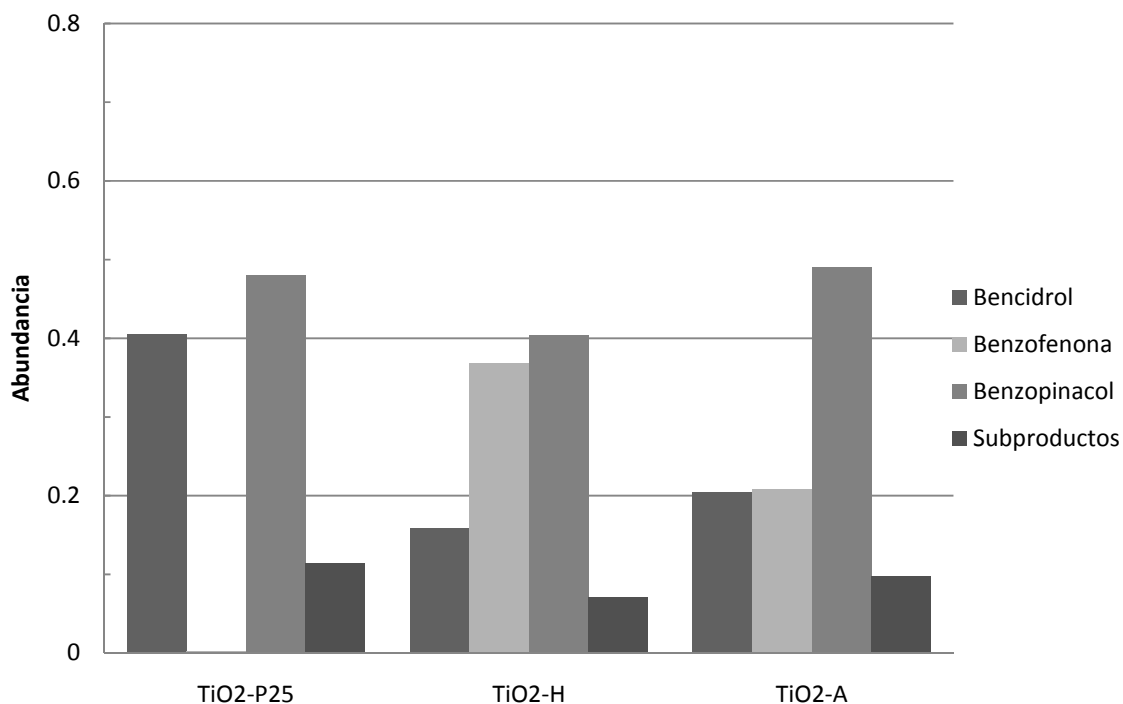


Figura 3.20: Distribución cualitativa de productos para los catalizadores

El catalizador que tuvo una mayor conversión y produjo una cantidad mayor de bencidrol fue el Degussa P25. A pesar que el Degussa P25 produjo una mayor cantidad de bencidrol, es necesario calcular los rendimientos para cada uno de los catalizadores debido a la diferencia de conversiones que presentan. En la Tabla 3.4 se presentan las conversiones y los rendimientos

de los catalizadores. El mejor catalizador, en cuanto a rendimiento, fue $\text{TiO}_2\text{-P25}$, seguido del $\text{TiO}_2\text{-A}$ y el $\text{TiO}_2\text{-H}$. Las diferencias en rendimiento pueden atribuirse, por un lado, a la distinta composición cristalina de los catalizadores, y por otro, a la presencia de defectos cristalinos, que aumentan la velocidad de recombinación del par hueco-electrón, lo que disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Tabla 3.4: Conversión y relación de selectividades de bencidrol con respecto a benzopinacol.

Catalizador	Conversión	Rendimiento	$S_{\text{BC}}/S_{\text{BP}}$
$\text{TiO}_2\text{-H}$	36 %	20 %	0.51
$\text{TiO}_2\text{-A}$	71 %	23 %	0.53
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	94 %	36 %	1

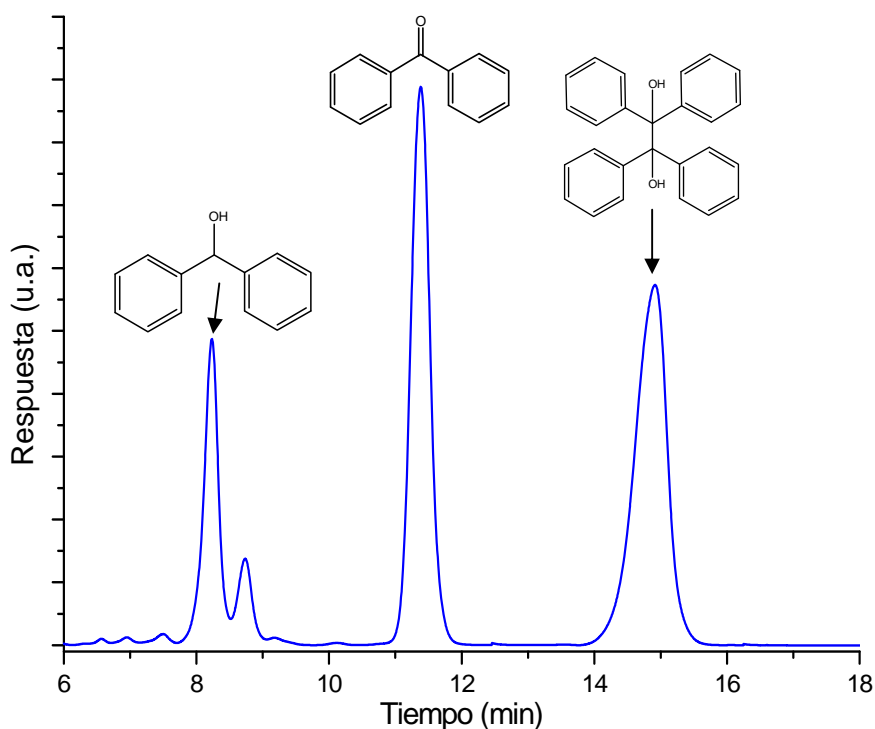


Figura 3.21: Cromatograma de la reacción utilizando el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-H}$. Condiciones: $C_0 = 1.4 \text{ mM}$, concentración de catalizador de 2 g/l y tiempo de irradiación de 45 min .

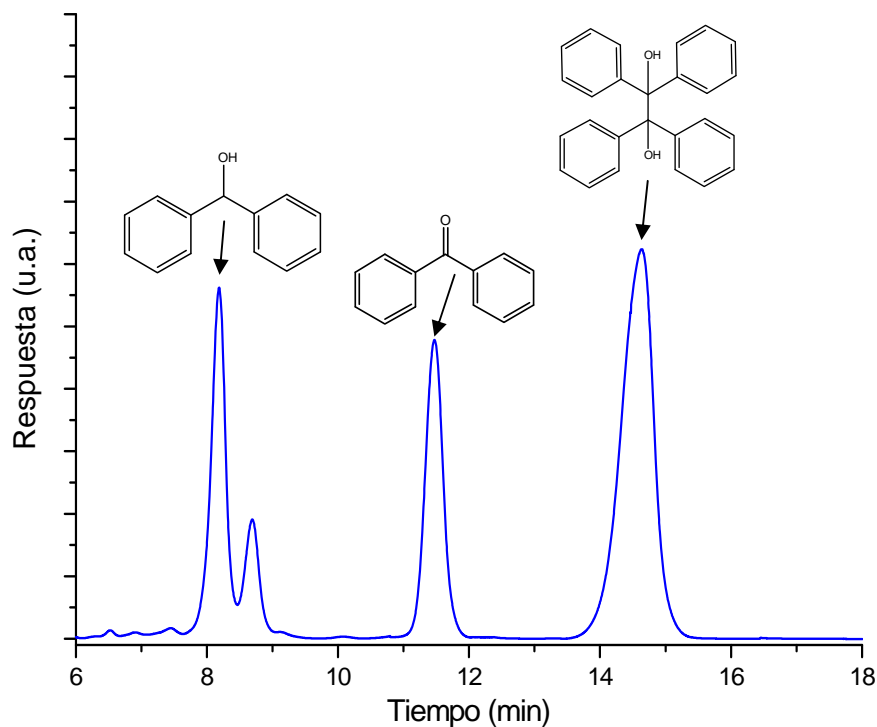


Figura 3.22: Cromatograma de la reacción utilizando el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-A}$, a las mismas condiciones de la figura anterior.

Sin embargo, como se observa en la Figura 3.21 y en la Figura 3.22, también está presente el producto con un tiempo de retención de 8.6 min, que como ya se dijo, se forma durante la reacción fotoquímica de la benzofenona. Por lo tanto, para obtener una evaluación más certera de estos catalizadores, es necesario eliminar por completo la influencia de la reacción fotoquímica. Esta interferencia no permite evaluar de forma precisa los catalizadores debido a que pueden presentar distintas actividades y selectividades a bencidrol. La actividad fotocatalítica de los semiconductores es función de diferentes propiedades físicas como la estructura cristalina, el tamaño de partícula y el área específica, y al menos 2 son las más importantes: el área específica, y el grado de cristalinidad o tamaño de partícula [15]. Debido a que no se puede determinar de forma precisa la actividad de cada fotocatalizador, se intentó correlacionar el tamaño de cristal, calculado por medio de los datos de rayos X, con la selectividad hacia bencidrol. En la Figura 3.23 se observa la relación de selectividades del bencidrol (BC) y del benzopinacol (BP) y la conversión en función del tamaño de partícula.

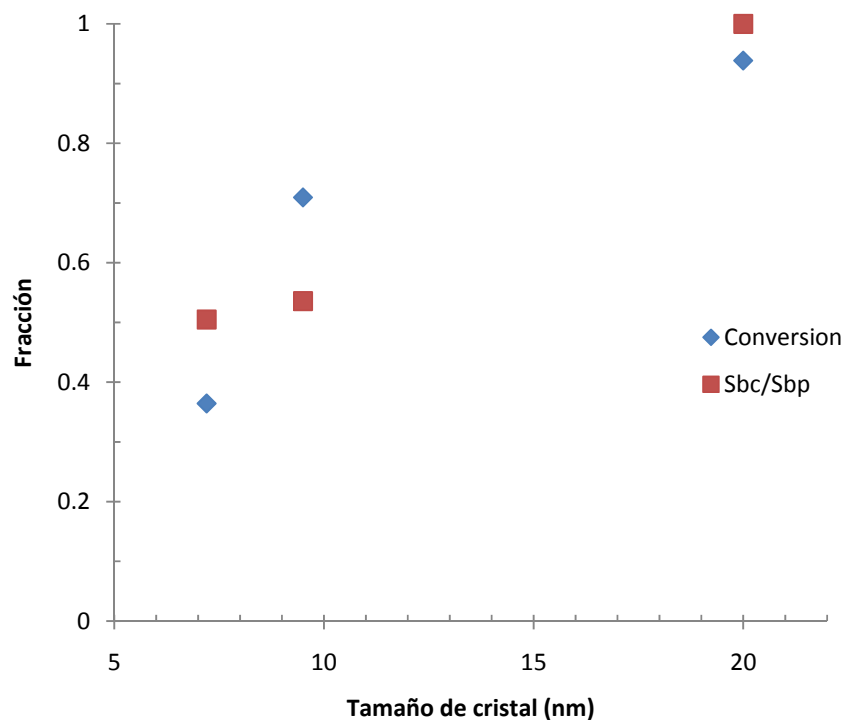


Figura 3.23: Relación de selectividades y conversión en función del tamaño de cristal.

La conversión y la relación de selectividades más elevadas corresponden al TiO₂-P25, el cual tiene el tamaño de partícula mayor. Los catalizadores sintetizados tienen un tamaño de cristal menor y también conversiones y selectividades menores. Debido al método de síntesis del TiO₂-P25, este catalizador tiene menos defectos cristalinos, por lo que presenta una mayor actividad fotocatalítica en comparación con los catalizadores sintetizados, debido a una menor velocidad de recombinación de cargas.

Teniendo en cuenta que en el medio se están realizando tanto la reacción fotocatalítica como la reacción fotoquímica, el catalizador que presente una mayor actividad será el que tenga una mejor relación de selectividad, tal como sucede con el TiO₂-P25.

3.2.5 Efecto de la concentración inicial de benzofenona

Para determinar el efecto de la concentración inicial de benzofenona se realizaron algunos experimentos donde se varió la concentración de la misma desde 0.5 mM hasta 10 mM; la concentración de catalizador y la del agente de sacrificio se mantuvo a 2 g/l y 0.1 M respecti-

vamente. En la Figura 3.24 se observa la concentración relativa de benzofenona en función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales, utilizando $\text{TiO}_2\text{-P25}$ como catalizador.

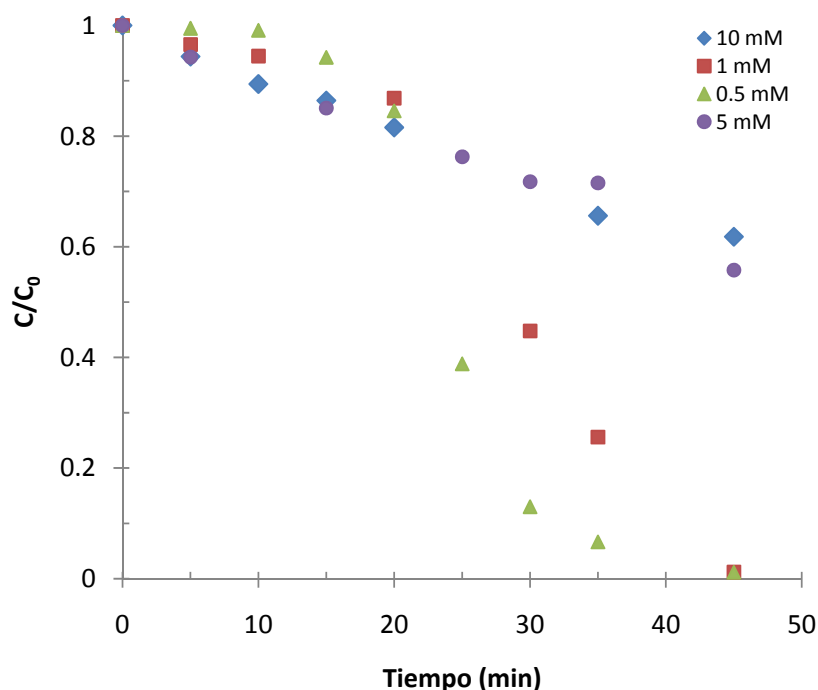


Figura 3.24: Efecto de la concentración inicial de benzofenona sobre la concentración relativa de benzofenona.

Se observa que la conversión de benzofenona depende de la concentración inicial; para concentraciones por debajo de 1 mM se tiene una conversión completa después de 45 min de irradiación. Durante los primeros 20 min, la velocidad inicial de reacción tiende a disminuir, y por debajo de la concentración de 1 mM se observa un periodo de inducción, durante el cual la reacción avanza de manera lenta y después de este tiempo se observa un aumento en la velocidad de reacción. Después de este aumento, conforme avanza la reacción, se observa una nueva disminución de la velocidad de reacción, como consecuencia de la reducción de la concentración de benzofenona. Este período de inducción también se observó en otros sistemas, y se asocia con la formación de sitios activos en el fotocatalizador, donde se realiza la transferencia de electrones hacia el reactivo [51].

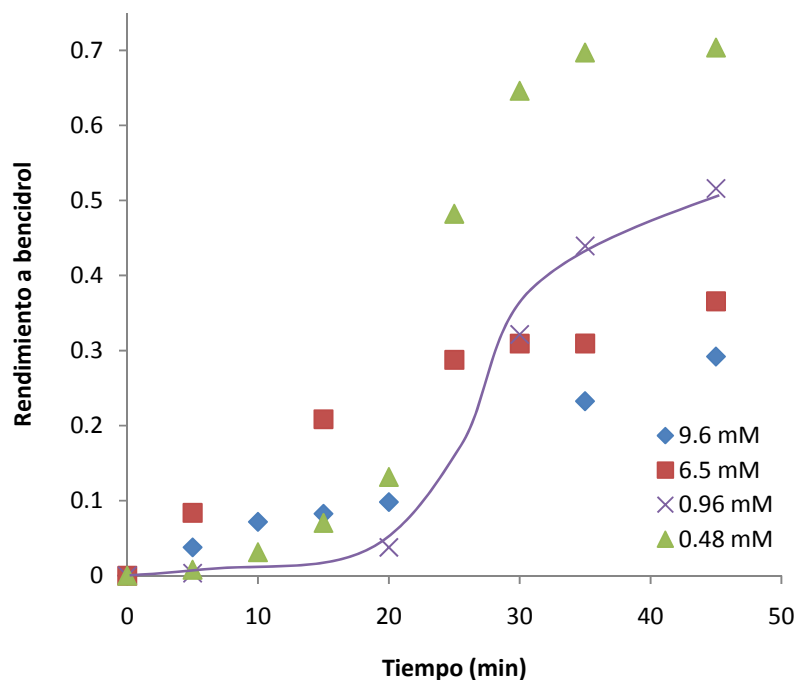


Figura 3.25: Efecto de la concentración inicial de benzofenona sobre el rendimiento a bencidrol.

En la Figura 3.25 se observa el comportamiento del rendimiento a bencidrol, en función de la concentración inicial de benzofenona. Conforme disminuye la concentración inicial de benzofenona, el rendimiento a bencidrol se incrementa. A concentraciones por arriba de 6 mM el rendimiento aumenta casi de forma lineal. En cambio para concentraciones por debajo de 1 mM, se observa un periodo de aumento lento, hasta los 20 min, y después de este tiempo hay un aumento súbito del rendimiento, que corresponde con el aumento de la conversión que se observa en la Figura 3.24.

En la Tabla 3.5 se resumen los valores de la velocidad inicial, la conversión y la relación de la selectividad del bencidrol con respecto a la del benzopinacol. La velocidad inicial aumenta de forma lineal con respecto a la concentración inicial de benzofenona. Estos valores se trataron de ajustar al modelo de Langmuir-Hinshelwood, sin embargo no se obtuvo una buena correlación. Esto se corroboró con los experimentos de adsorción de benzofenona sobre $\text{TiO}_2\text{-P25}$, donde se encontró que no hay adsorción, aun a altas concentraciones de reactivo.

Tabla 3.5: Velocidad inicial, conversión y relación de selectividades en función de la concentración inicial de benzofenona.

Concentración inicial (mM)	$-r_0 \times 10^{-3}$ (mM min ⁻¹)	Conversión ^a	S_{BC} / S_{BP} ^a
0.48	3.62	98 %	1
0.96	6.24	98 %	0.34
6.50	59.44	44 %	0.08
9.06	79.2	38 %	0.06

^a Después de 45 min de irradiación

Por otro lado, la mejor relación de selectividades se obtiene a concentraciones inferiores a 0.5 mM. Este comportamiento puede explicarse en función de la absorción de luz por parte del semiconductor y de la benzofenona (ver Figura 3.26). A altas concentraciones de existe una mayor cantidad de moléculas de benzofenona en el medio, lo que aumenta la cantidad de fotones absorbidos por el reactivo. Como ya se comentó anteriormente, una vez que la benzofenona absorbe luz puede reaccionar por una vía fotoquímica, dando como producto principal benzopinacol. Por lo tanto, el semiconductor recibe una menor cantidad de fotones, lo que disminuye la velocidad de la reacción fotocatalítica y, por lo tanto, disminuye la cantidad de bencidrol producida.

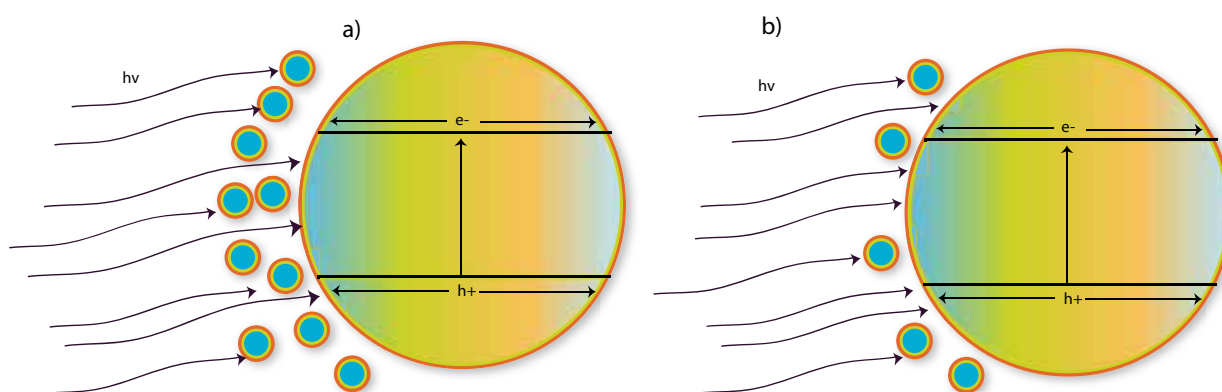
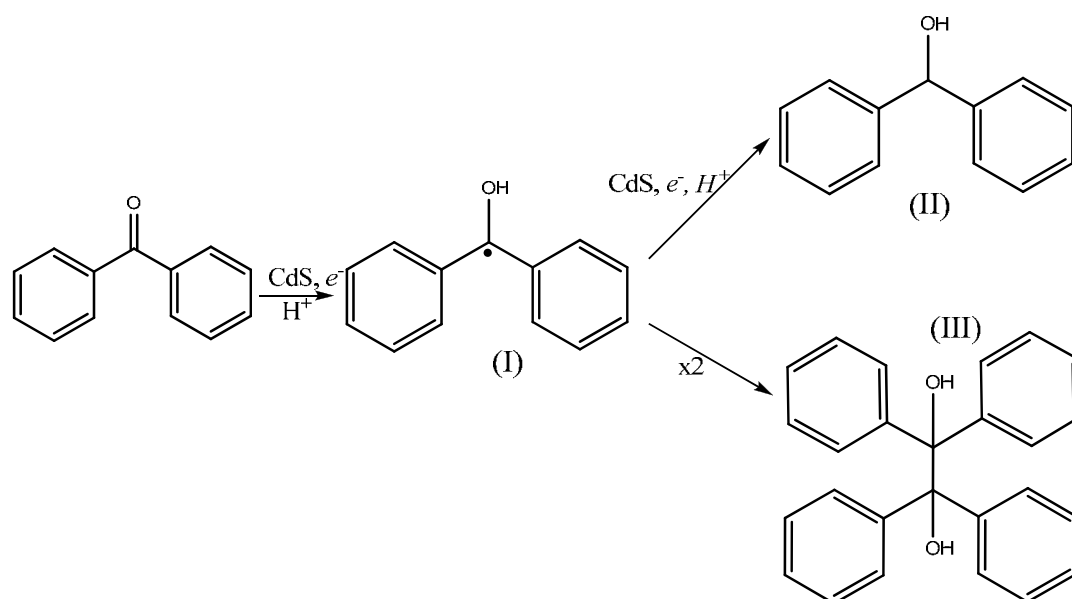


Figura 3.26: Disminución de la actividad fotocatalítica provocado por la concentración inicial de benzofenona: a) altas concentraciones y b) bajas concentraciones

Sin embargo, este aumento en la selectividad también puede explicarse en función de los intermediarios formados durante la reacción fotocatalítica. Shiragami y col. encontraron que el benzopinacol también se forma durante la reducción fotocatalítica de la benzofenona cuando

se utiliza CdS y luz visible [50, 51, 60]. De acuerdo al Esquema 3.4, al darse la primera transferencia de un electrón desde la banda de conducción del semiconductor hacia la benzofenona y su posterior protonación, se forma un radical difenil carbinol (I), que es precursor del bencidrol como también del benzopinacol. De acuerdo con esta ruta, la formación del benzopinacol es más sensible al aumento de la concentración de benzofenona, ya que al aumentar esta concentración, aumenta la concentración de la especie (I), por lo que aumenta la probabilidad de que dos de estas especies condensen, formando una molécula de benzopinacol.



Esquema 3.4: Reducción fotocatalítica de la benzofenona empleando CdS y luz visible.

3.2.6 Efecto de la masa de catalizador

Para realizar estos experimentos se seleccionó la concentración de 0.5 mM de benzofenona, la concentración de agente de sacrificio fue de 0.1 M y la concentración de catalizador se varió entre 1 y 4 g/l. En la Figura 3.27 podemos observar la influencia de la masa del catalizador sobre la concentración relativa de la benzofenona.

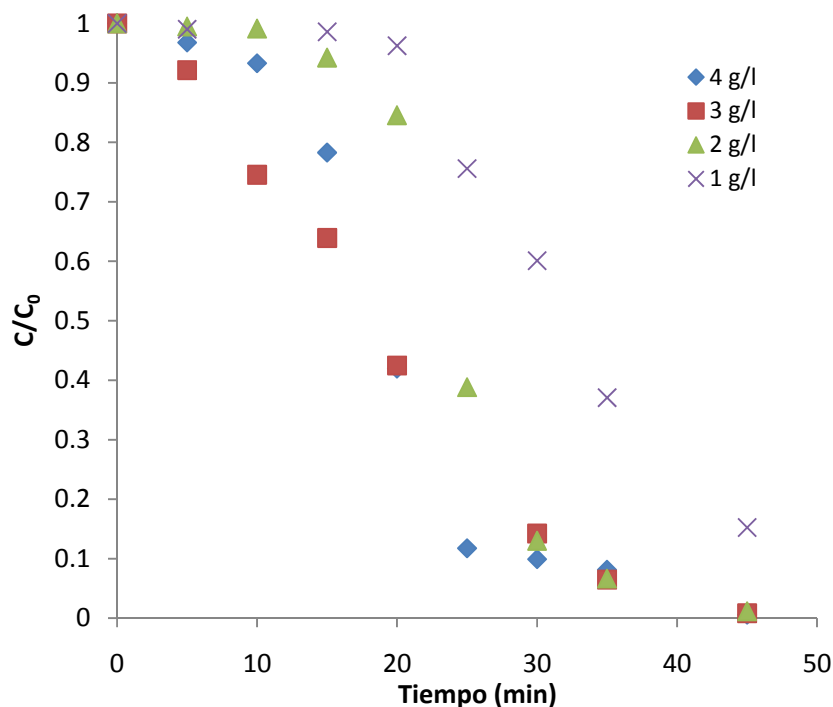


Figura 3.27: Efecto de la concentración del catalizador en la concentración relativa de benzofenona.

Conforme se aumenta la concentración de catalizador el período de inducción disminuye, hasta llegar a los 3 g/l, y cuando la concentración de catalizador es de 4 g/l se observa un nuevo incremento en tiempo de inducción. Este comportamiento se debe a que al pasar de una concentración crítica de catalizador, en este caso de 3 g/l, se observa una disminución de la velocidad de reacción debido a los efectos de dispersión que se presentan por la alta concentraciones de partículas del TiO_2 .

En la Figura 3.28 se presentan los rendimientos a bencidrol en función de la concentración de catalizador. De acuerdo con estos resultados, conforme se aumenta la masa de catalizador, la velocidad con la que se produce el bencidrol aumenta, disminuyendo el periodo de inducción, donde la velocidad de formación del bencidrol es más lenta. En el caso de 3 y 4 g/l, no existe una diferencia notable en el rendimiento final de la reacción.

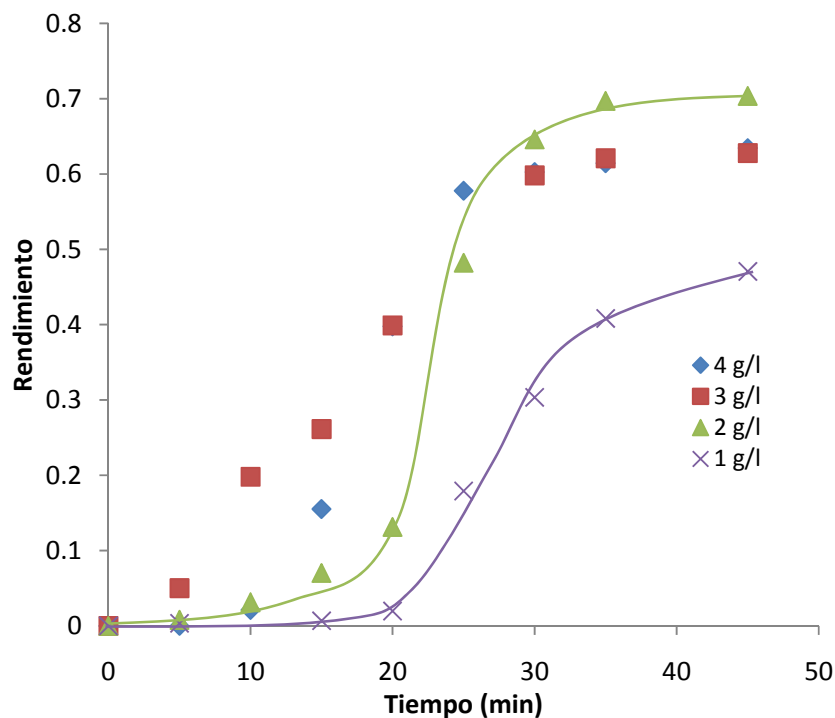


Figura 3.28: Efecto de la masa de catalizador sobre el rendimiento a bencidrol.

Como se explicó anteriormente, el proceso fotocatalítico también incluye una reacción de oxidación, en este caso del isopropanol. Durante la oxidación del isopropanol se liberan electrones que posteriormente pueden participar en la reducción de la benzofenona. Al aumentar la masa de catalizador presente en el sistema, aumenta la velocidad de oxidación del alcohol, lo que provoca que en un menor tiempo se libere una cantidad mayor de electrones que pueden participar en la reacción de reducción, causando que el tiempo de inducción de la reacción disminuya, por lo que desde los primeros minutos de la reacción se produce una mayor cantidad de bencidrol, tal como se observa en la Figura 3.28.

El efecto de la concentración de catalizador sobre la velocidad inicial de reacción y sobre el rendimiento después de 45 min de irradiación se presenta en la Figura 3.29. Conforme aumenta la concentración del catalizador, la velocidad aumenta de manera casi lineal, hasta alcanzar un máximo en 3 g/l. El rendimiento aumenta de manera significativamente cuando la concentración de catalizador alcanza un valor de 2 g/l, y pasando de este valor se mantiene prácticamente constante.

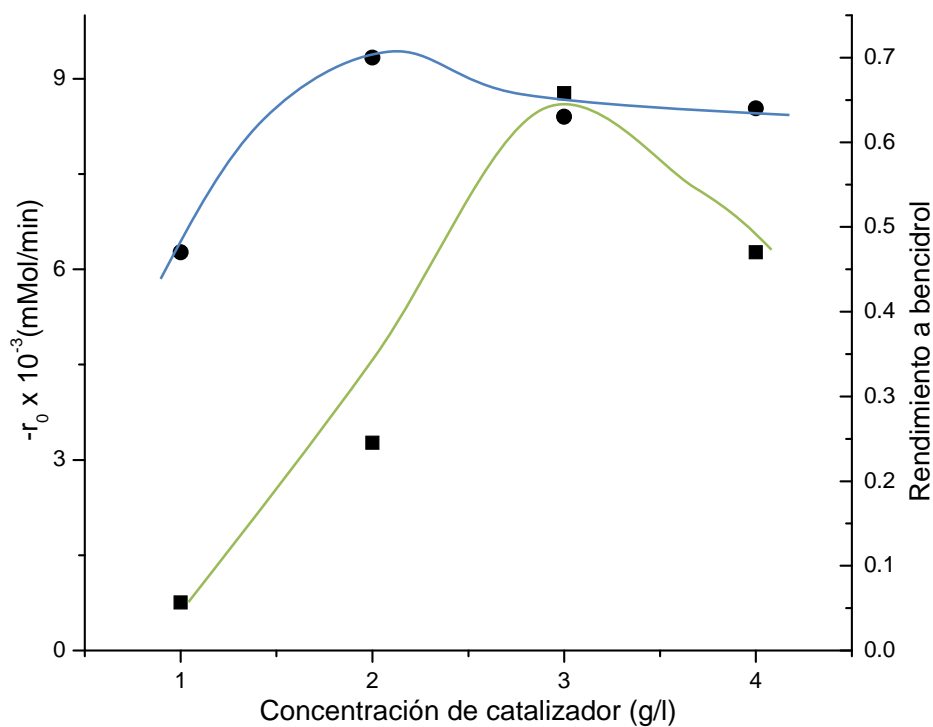


Figura 3.29: Influencia de la masa de catalizador sobre la velocidad inicial de la reacción y el rendimiento a bencidrol, después de 45 min de reacción.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados de la conversión de benzofenona y la relación de selectividades. Después de 2 g/l, la conversión de benzofenona presenta un valor máximo, sin variar después de este valor, mientras que la relación de selectividades alcanza un valor máximo a la concentración 4 g/l.

Tabla 3.6: Influencia de la concentración de catalizador sobre la conversión de benzofenona y relación de la selectividad de bencidrol y selectividad de benzopinacol.

Concentración de catalizador (g/l)	Conversión %	S_{BC}/S_{BP}
1	85	0.14
2	98	0.40
3	99	0.40
4	99	1.00

Este aumento de la selectividad tiene una explicación similar al fenómeno que ocurre cuando aumenta la concentración de benzofenona. Al aumentar la concentración de catalizador, hay una mayor cantidad de partículas de semiconductor, que están en competencia por la absorción de fotones con la benzofenona. Este número mayor de partículas ocasiona que menos moléculas de benzofenona absorban luz, disminuyendo la cantidad de benzopinacol producida por vía fotoquímica.

3.2.7 Efecto de la potencia radiante

Para estudiar el efecto de la intensidad luminosa sobre la reacción, se varió desde 1.8 mW cm^{-2} hasta 15.5 mW cm^{-2} . En todas las figuras, la intensidad luminosa se normalizó con respecto a 15.5 mW cm^{-2} . En la Figura 3.30 se muestran el efecto del flux de energía radiante sobre las concentraciones relativas de benzofenona en función del tiempo.

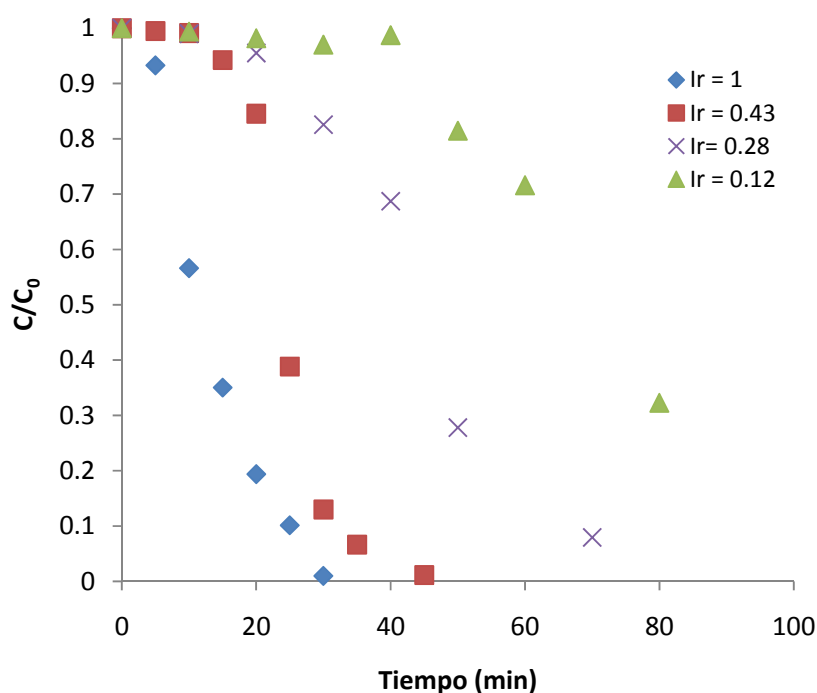


Figura 3.30: Efecto de la intensidad luminosa sobre la concentración relativa de benzofenona.

Conforme se aumenta la intensidad luminosa, existe una disminución del periodo de inducción. Esta disminución puede ser resultado del incremento de la velocidad de oxidación, generándose en menor tiempo los sitios activos donde se lleva a cabo la reducción de la benzofenona.

En la Figura 3.31 representa la velocidad inicial de reacción en función de la intensidad luminosa. Se puede observar que para todos los valores de intensidad relativa se tiene una relación lineal entre la intensidad luminosa y la velocidad inicial de reacción, por lo que en este intervalo de valores de la intensidad luminosa se cumple lo establecido en la ecuación 1-11.

En la Figura 3.31 se presenta el efecto de la intensidad luminosa sobre el rendimiento a bencidrol. Conforme aumenta el flux de la energía radiante, el rendimiento a bencidrol disminuye. Esto puede explicarse debido a que conforme aumenta la intensidad luminosa, una mayor cantidad de fotones incide sobre el fotocatalizador y también sobre la benzofenona, aumentando tanto la velocidad de la reacción fotoquímica como de la reacción fotocatalítica. Esta cantidad de benzopinacol formado por vía fotoquímica es lo que ocasiona la disminución del rendimiento conforme se aumenta la intensidad luminosa.

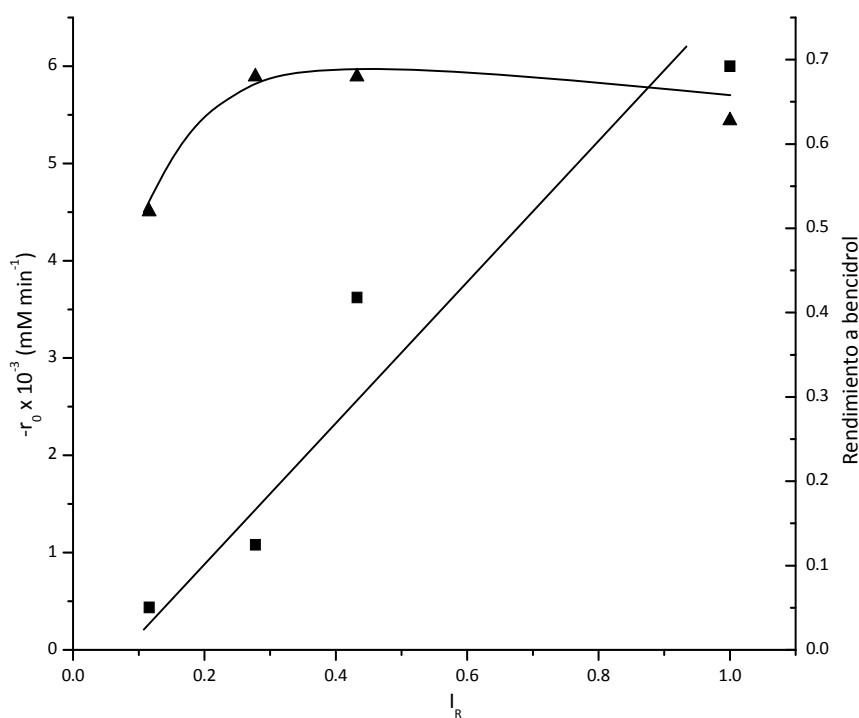


Figura 3.31: Efecto de la intensidad luminosa relativa sobre el tiempo de vida media de la benzofenona.

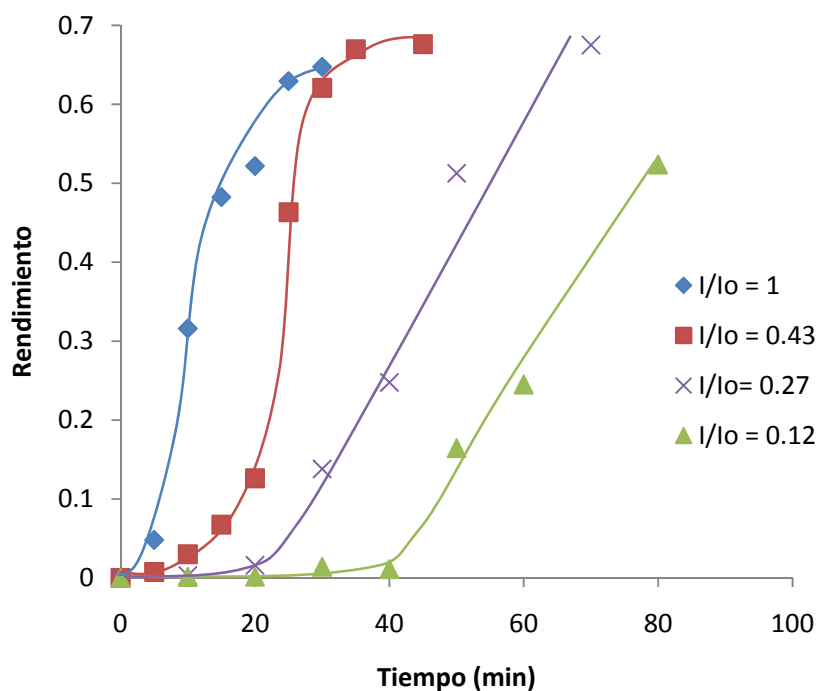


Figura 3.32: Efecto de la intensidad luminosa sobre el rendimiento a bencidrol.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.7, la mejor selectividad a bencidrol se obtiene cuando el sistema se irradia con bajas intensidades luminosas. Si consideramos la conversión, el valor óptimo del flux de energía radiante para las condiciones experimentales usadas en este trabajo es de 6.7 mW cm^{-2} . Por otro lado, para mejorar la selectividad a bencidrol es mejor utilizar una intensidad luminosa baja.

Tabla 3.7: Influencia de la intensidad luminosa sobre la conversión y la relación de selectividades

Intensidad normalizada	Conversión ^a %	S'_{BC}/S'_{BP} ^b
0.11	3	1.00
0.28	17	0.19
0.43	87	0.29
1	99	0.34

a: después de 30 min de irradiación. b: al final del tiempo máximo de irradiación.

3.2.8 Comparación entre TiO₂ y TiO₂/Pt

En algunos trabajos se reporta que la modificación del TiO₂ con platino mejora la eficiencia del semiconductor. Por ejemplo, se encontró que la oxidación fotocatalítica del isopropanol y la transformación simultánea de la (S)-lisina en suspensiones acuosas desgasificadas de TiO₂-P25 fue prácticamente nula cuando se utilizó este catalizador sin modificación [61]. En cambio, con una carga 0.3 % en peso de platino, la conversión de la (S)-lisina se incrementa drásticamente. También se observó una mejora en la velocidad de degradación de algunos alcoholes alifáticos cuando se utilizó TiO₂-P25 metalizado. Sin embargo se encontró que estos catalizadores platinizados fueron menos activos en la degradación de cloroformo [25].

En la Figura 3.33 se observa la influencia de la metalización del catalizador TiO₂-P25 sobre la concentración relativa de benzofenona. La platinización tiene un efecto adverso sobre la actividad del catalizador, ya que después de 45 min de irradiación no se detecta un decremento en la concentración inicial de benzofenona.

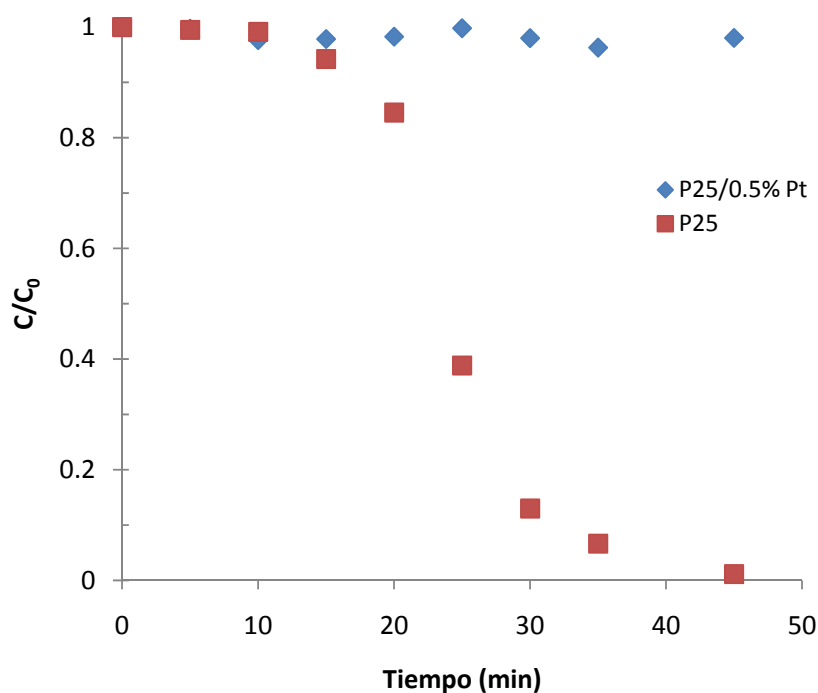


Figura 3.33: Efecto de la metalización del TiO₂-P25 sobre la concentración relativa de benzofenona.

La captura de electrones por parte de las partículas metálicas depositadas sobre la superficie del semiconductor no permite la transferencia de electrones hacia la benzofenona.

4. Conclusiones y Recomendaciones

Se logró obtener bencidrol por medio de la reducción fotocatalítica de la benzofenona. Sin embargo, también se presenta una reacción fotoquímica, cuyo producto principal es el benzo-pinacol.

Para lograr la reducción por vía fotocatalítica es necesario el uso de un disolvente polar, debido a que estos modifican la posición de las bandas de valencia y conducción del semiconductor, moviéndolas hacia valores más negativos, por lo que se ve favorecida la reducción. Cuando se utilizan disolventes ligeramente polares, como el isopropanol, no se observa la formación de bencidrol.

El uso de distintos agentes reductores tiene una influencia significativa sobre la formación del bencidrol. Al aumentar la longitud de la cadena del alcohol utilizado como agente reductor, aumenta la conversión de benzofenona y también aumenta la. También cuando se utiliza trietilamina se obtiene bencidrol, lo cual indica que la función principal del agente reductor es la de donar electrones y protones, y que las especies intermediarias formadas durante la oxidación del agente no participan directamente sobre la reacción, ya que las aminas y los alcoholes tienen distintos mecanismos de oxidación fotocatalítica.

La concentración inicial de reactivo, la masa de catalizador y la intensidad luminosa juegan un papel importante en el rendimiento hacia bencidrol. Se obtiene el mejor rendimiento al utilizar una concentración de catalizador de 2 g/l. Por encima de este valor, la selectividad disminuye debido, posiblemente a una mayor adsorción de bencidrol sobre el fotocatalizador. La selectividad también mejora al disminuir la concentración inicial de la benzofenona. Finalmente al utilizar intensidades luminosas bajas se mejora el rendimiento a bencidrol.

El aumento del rendimiento a bencidrol se puede explicar en función de la absorción de luz por parte de la benzofenona y del fotocatalizador. El TiO_2 P25 tiene una E_g de 3.18 eV, lo que indica que absorbe luz con una longitud de onda por debajo de 390 nm y la benzofenona absorbe luz por debajo de los 380 (transición $n-\pi^*$), por lo que ambas especies están en competencia por la absorción de luz. Por ejemplo, a altas concentraciones de benzofenona, ésta absorbe una cantidad mayor de fotones que el fotocatalizador, por lo que la reacción fotoquímica se ve favorecida. En cambio, al utilizar concentraciones menores, se favorece la absorción

de luz por parte del fotocatalizador, y por ende, se favorece la reacción fotocatalítica. En el caso de la masa de catalizador se presenta un comportamiento inverso. A altas concentraciones de fotocatalizador se favorece la reacción fotocatalítica, debido a que la benzofenona absorbe una menor cantidad de fotones. Finalmente, se obtiene un mejor rendimiento al utilizar intensidades luminosas bajas.

Recomendaciones

Para eliminar la formación de benzopinacol por vía fotoquímica es necesario el uso de catalizadores que tengan una E_g menor que la del TiO_2 , para poder utilizar, durante la reacción, sólo luz visible y así aumentar el rendimiento a bencidrol. En la literatura se reportó el uso de CdS como fotocatalizador, sin embargo, existe el inconveniente de que este fotocatalizador es altamente tóxico. Por esto, se sugiere el empleo de catalizadores compuestos, es decir, que sean una mezcla de TiO_2 con algún fotocatalizador con una E_g más pequeña.

También es necesario utilizar otras técnicas de análisis con el fin de determinar el mecanismo que sigue la reacción fotocatalítica. Por ejemplo, el uso de la resonancia paramagnética electrónica, permitiría la identificación de las especies intermediarias formadas durante la reacción, y también permitiría estudiar los fenómenos que se presentan en la superficie del TiO_2 durante la oxidación del agente de sacrificio.

5. Referencias

- [1] J.D. Coyle, Introduction to organic photochemistry, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1986.
- [2] Y.M.A. Naguib, C. Steel, S.G. Cohen, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3033.
- [3] M.B. Rubin, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4615.
- [4] T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Ikehira, T. Yokozawa, R. Noyori, *Org. Lett.*, 2 (2000) 659.
- [5] W.E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 770.
- [6] L.W. Gosser, Hydrogenation of a diarylketone to a diarylmethanol, Patente No. 4302435, United States Patent and Trademark Office, USA, 1981
- [7] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 7683.
- [8] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2239.
- [9] S.I. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7180.
- [10] B. Ohtani, S. Tsuru, S.I. Nishimoto, T. Kagiya, K. Izawa, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 5551.
- [11] C. Joyce-Pruden, J.K. Pross, Y. Li, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 5087.
- [12] H. Wang, R.E. Partch, Y. Li, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 5222.
- [13] M. Salaiques, B. Serrano, H. De Lasa, Photocatalytic Reaction Engineering, Springer, USA, 2005.
- [14] J.M. Herrmann, *Top. Catal.*, 34 (2005) 49.
- [15] M. Kaneko, I. Okura, Photocatalysis, Science and Technology, Springer, Japón, 2002.
- [16] H. Tahiri, Y.A. Ichou, J.M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol., A*, 114 (1998) 219.
- [17] L. Yuzhuo, en V. Ramamurthy, K.S. Schanze (Editores), Organic Photochemistry, Vol. 1, Marcel Decker, USA, 1997.
- [18] M.A. Fox, en J. Mattay (Editor), *Top. Curr. Chem.*, Vol. 159, Springer-Verlag, Alemania, 1991, p. 67.
- [19] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341.
- [20] A.I. Kulak, en A.I. Kokorin, D.W. Bahnemann (Editores), Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors, 1 ed., VSP, Holanda, 2003, p. 153.
- [21] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2834.
- [22] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669.
- [23] S. Sato, J.M. White, *Chem. Phys. Lett.*, 72 (1980) 83.
- [24] H.W. Chen, Y. Ku, Y.L. Kuo, *Water Res.*, 41 (2007) 2069.
- [25] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, *Water Res.*, 33 (1999) 661.
- [26] S.O. Flores-Valle, Reducción Fotocatalítica de Benzaldehído, Nitrobenzeno y Cromo Hexavalente Empleando Óxido de Titanio, Doctor en Ciencias, ESIQIE, 2007.
- [27] A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8810.
- [28] M. Jakob, H. Levanon, P.V. Kamat, *Nano Lett.*, 3 (2003) 353.
- [29] E.L. Crepaldi, G. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 9770.
- [30] Y. Peidong, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, G. Stucky, *Science*, 282 (1998) 3.
- [31] S. Somiya, R. Roy, *Bull. Mat. Sci.*, 23 (2000) 453.
- [32] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
- [33] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today*, 77 (2003) 299.
- [34] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.

- [35] K.J. Edler, *Aus. J. Chem.*, 58 (2005) 627.
- [36] G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 4093.
- [37] G. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 750.
- [38] E. Beyers, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 99 (2007) 112.
- [39] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, Y.Q. Bai, H.Y. Zhu, P. Cool, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 3713.
- [40] Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, A. Vantomme, B.-L. Su, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 5096.
- [41] M.M. Mohamed, W.A. Bayoumy, M. Khairy, M.A. Mousa, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 103 (2007) 174.
- [42] K.L. Frindell, J. Tang, J.H. Harreld, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3524.
- [43] J.C. Yu, X. Wang, X. Fu, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 1523.
- [44] J. Tao, Y. Shen, F. Gu, J. Zhu, J. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.*, 23 (2007) 513.
- [45] S.D. Richardson, A.D. Thruston Jr, T.W. Collette, K.S. Patterson, B.W. Lykins Jr, J.C. Ireland, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 3327.
- [46] S. Kodama, S. Yagi, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 4556.
- [47] H. Al-Ekabi, P. De Mayo, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4075.
- [48] P.A. Carson, P. De Mayo, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 976.
- [49] C.M. Wang, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2016.
- [50] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 504.
- [51] T. Shiragami, H. Ankyu, S. Fukami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 1055.
- [52] Z. Wang, T. Jiang, Y. Du, K. Chen, H. Yin, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2493.
- [53] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 1974.
- [54] S. Yuan, Q. Sheng, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 2757.
- [55] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 663.
- [56] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieska, *Pure App. Chem.*, 57 (1985) 16.
- [57] J. Pitts, J. N., R.L. Letsinger, R.P. Taylor, J.M. Patterson, G. Recktenwald, R.B. Matin, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1068.
- [58] M. Von Raumer, P. Suppan, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta*, 80 (1997) 719.
- [59] G.S. Hammond, W.P. Baker, W.M. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2795.
- [60] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 831.
- [61] B. Ohtani, K. Iwai, S.I. Nishimoto, S. Sato, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3349.
- [62] G.P. Joshi, N.S. Saxena, R. Mangal, A. Mishra, T.P. Sharma, *Bull. Mater. Sci.*, 26 (2003) 387.

6. Anexos

6.1 Síntesis de benzopinacol

Como se describió en la primera parte de este trabajo, la reducción fotoquímica de la benzofenona es una reacción ampliamente estudiada, en la cual se obtiene como producto principal el benzopinacol. Para obtener muestras de este compuesto se utilizó el procedimiento mostrado a continuación, el cual se adaptó de el procedimiento descrito en . Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Benzofenona: Sigma-Aldrich, 99 %.
- Alcohol isopropílico: Fermont, 99.9 %.
- Acido acético:Fluka, 99.8 %.
- Cloruro de metileno:
- Éter de petróleo:

Se disolvieron 0.8 g de benzofenona en un volumen de 8 ml de alcohol isopropílico y se le agregó una gota de acido acético. Se calentó ligeramente para lograr una disolución completa de la benzofenona. Esta disolución se desgasificó en un baño ultrasónico durante 15 min y después se purgó con nitrógeno.

La disolución se irradió en un reactor LuzChem equipado con 10 lámparas de luz negra de 8 W durante 3 h. Después de la irradiación, la disolución se colocó en un baño de hielo para precipitar la mayor cantidad posible de sólido y se filtró, lavando con alcohol isopropílico frio. El sólido obtenido se sometió a una serie de recristalizaciones: primero se disolvió en una cantidad mínima de cloruro de metileno, a esta disolución se agregó éter de petróleo hasta que se volviera opaca, una vez agregado el éter de petróleo, la disolución se enfrió en un baño de hielo y el sólido resultante se recupero por filtración.

El sólido cristalizado se sometió a un análisis de IR para comprobar la estructura del compuesto formado. En la Figura 6.1 tenemos el espectro IR del sólido obtenido. En la Tabla 6.1 tenemos las asignaciones de los picos del espectro de IR.

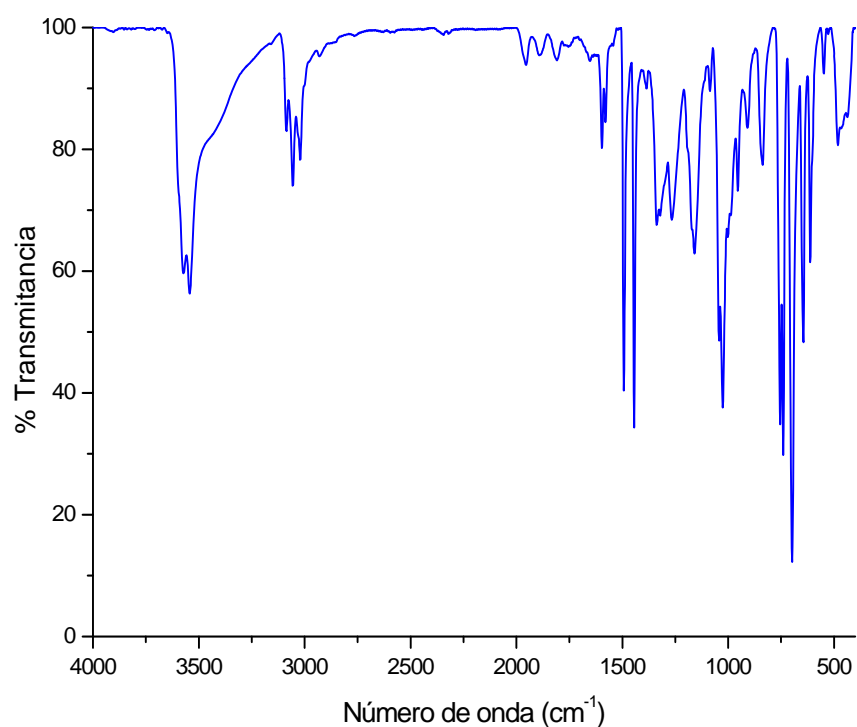


Figura 6.1: Espectro de IR del benzopinacol.

Tabla 6.1: Asignación de picos del espectro de IR del benzopinacol.

Número de onda cm^{-1}	%T	Intensidad	Asignación
1159.03	62.904	M	C-OH estiramiento
1444.45	34.327	S	C-C aromático
1492.66	40.407	S	C-C aromático
1579.44	84.442	W	C-C aromático
1596.80	80.204	W	C-C aromático
1808.93	94.604	VW	Sobre tonos benceno monosustituido
1891.86	95.445	VW	Sobre tonos benceno monosustituido
1955.50	93.851	VW	Sobre tonos benceno monosustituido
3021.96	78.307	W	estiramiento C-H aromático
3056.67	74.028	W	estiramiento C-H aromático
3085.60	82.979	W	estiramiento C-H aromático
3542.65	56.347	M	O-H estiramiento

3571.58	59.656	M	O-H estiramiento
---------	--------	---	------------------

6.2 Curvas de calibración

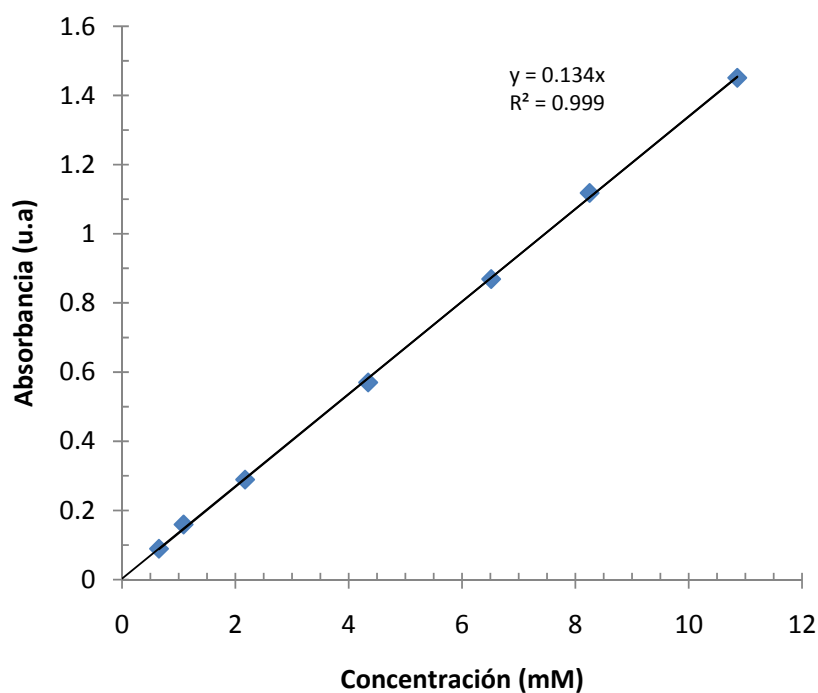


Figura 6.2: Curva de calibración para la benzofenona en acetonitrilo ($\lambda = 339 \text{ nm}$).

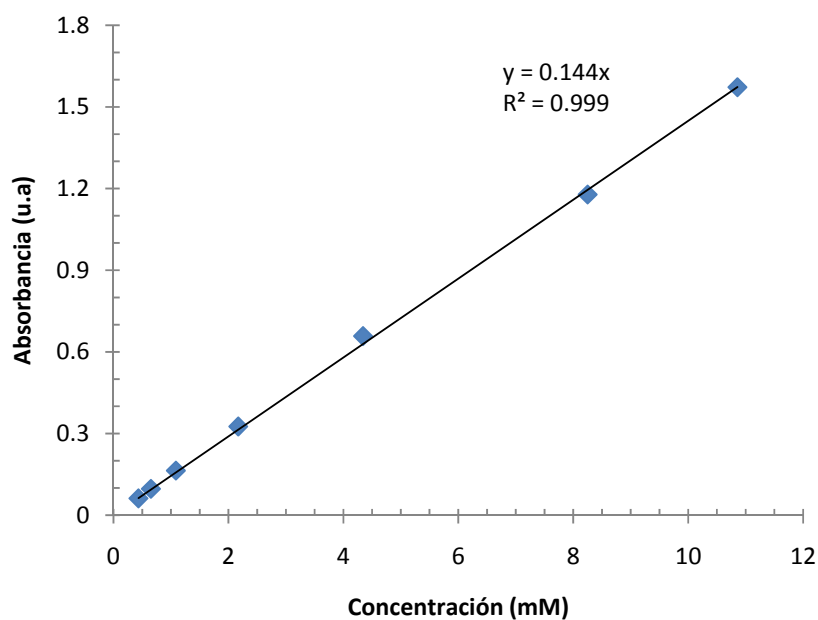


Figura 6.3: Curva de calibración para la benzofenona en etanol ($\lambda = 330 \text{ nm}$).

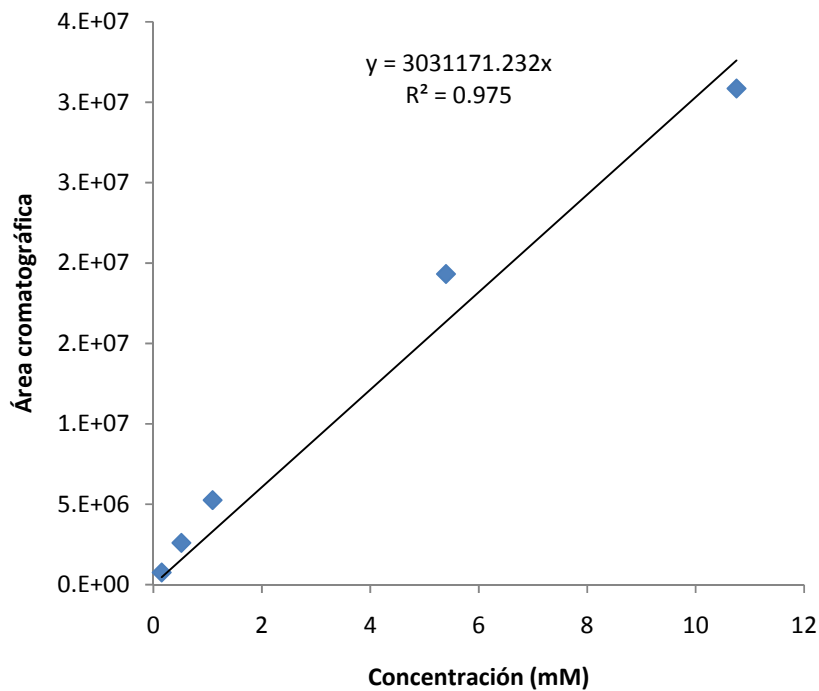


Figura 6.4: Curva de calibración de HPLC para la benzofenona ($\lambda = 290 \text{ nm}$)

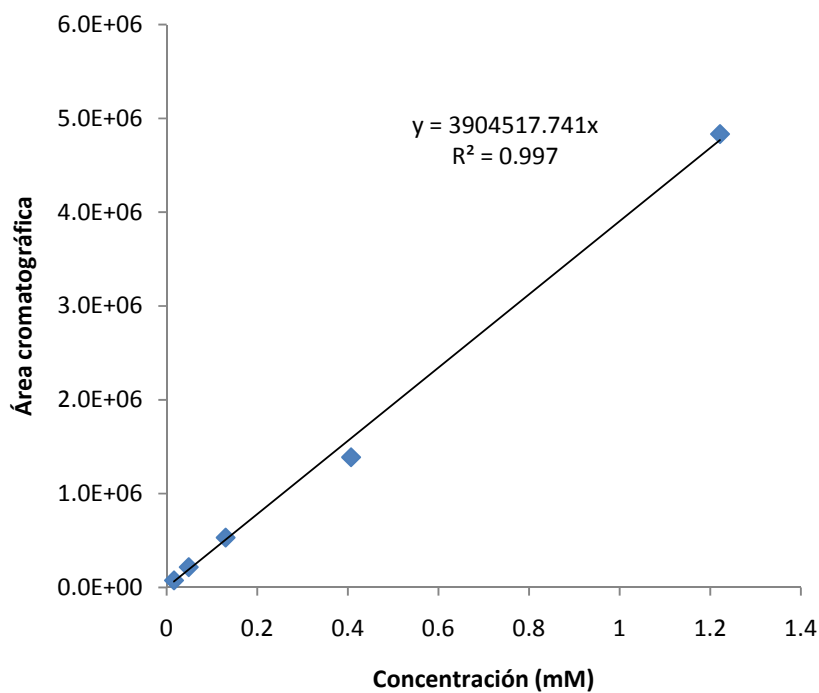


Figura 6.5: Curva de calibración de HPLC para el bencidrol ($\lambda = 205 \text{ nm}$).

6.3 Identificación de productos de reacción y cálculos

Para la identificación de los reactivos y productos principales de las reacciones se utilizó estándares de cada uno de estos. Los compuestos que se identificaron por HPLC fueron el bencidrol, la benzofenona y el benzopinacol.

Para los análisis por HPLC se prepararon soluciones de cada uno utilizando acetonitrilo como disolvente. Estas soluciones se inyectaron varias veces y se tomó el promedio del tiempo de retención de cada uno de los compuestos. En la Tabla 6.2 se muestran los tiempos de retención y en la Figura 6.6 se muestra un cromatograma de una muestra de los tres compuestos en cuestión.

Tabla 6.2: Tiempos de retención por HPLC de la benzofenona y los principales productos re reacción

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Ventana (min)
Bencidrol	8.04	± 0.16
Benzofenona	11.40	± 0.23
Benzopinacol	14.58	± 0.23

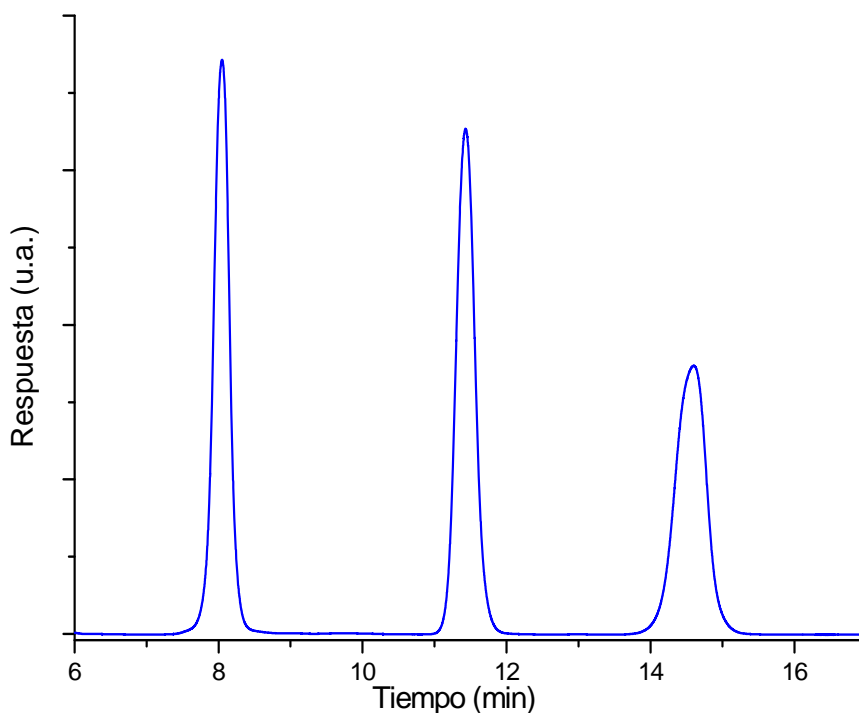


Figura 6.6: Cromatograma de una muestra con bencidrol, benzofenona y benzopinacol.

Cálculo de la selectividad y del rendimiento de las reacciones

La selectividad se define como las moles de producto obtenido en relación con las moles de reactivo convertido, tal como lo expresa la ecuación 6-1

$$S_P = \frac{C_P}{C_{R0} - C_R} \quad 6-1$$

Cuando se utiliza un método cromatográfico para la determinación de las concentraciones, se tiene que estas concentraciones son directamente proporcionales a las áreas cromatográficas,

$$C_i \propto A_i \quad 6-2$$

Utilizando la ecuación anterior en la ecuación 6-1. , podemos calcular una selectividad aparente, que sólo este en función de las áreas cromatográficas:

$$S'_P = \frac{A_P}{A_{R0} - A_R} \quad 6-3$$

Para el caso del rendimiento, éste se define como las moles de producto obtenidas en función de las moles iniciales de reactivo, es decir:

$$R_P = \frac{C_P}{C_{R0}} \quad 6-4$$

Utilizando el mismo criterio de proporcionalidad de la ecuación 6-2, podemos expresar el rendimiento de la siguiente manera:

$$R'_P = \frac{A_P}{A_{R0}} \quad 6-5$$

6.4 Cálculo de la energía de banda prohibida

Los espectros de reflectancia difusa se sometieron a un tratamiento matemático para obtener las energías de banda prohibida de los catalizadores. Para esta determinación se construye una gráfica con la siguiente función [62]:

$$f(R) = hv \ln \left[\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right]^2$$

6-6

Donde hv representa la energía correspondiente a una longitud de onda dada, R es la reflectancia a la misma longitud de onda. R_{max} y R_{min} corresponden a la reflectancia máxima y la reflectancia mínima en el rango de longitud de onda estudiada.

La energía de banda prohibida se obtiene al extrapolar la región recta de la curva hasta que $f(R)$ sea igual a cero.

Por ejemplo, en la Figura 6.7 se presenta el espectro de reflectancia difusa del TiO₂-P25.

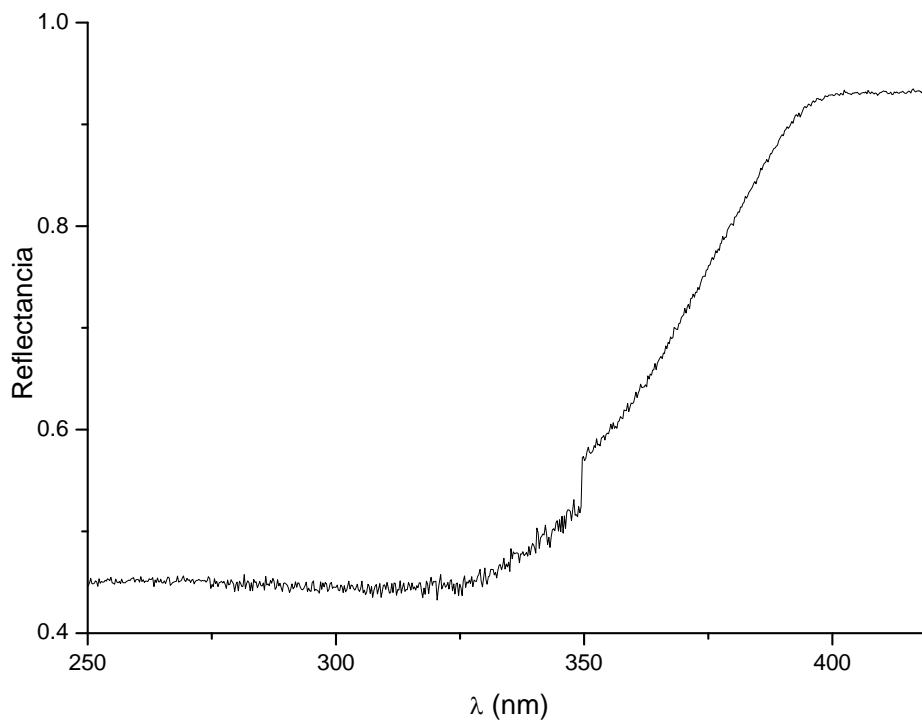


Figura 6.7: Espectro de reflectancia difusa del TiO₂-P25

Después de determinar los valores máximo y mínimo de la reflectancia, se calculan los valores de $f(R)$, mediante la ecuación 6-6. Después de este tratamiento se obtiene una gráfica como la mostrada en la Figura 6.8, donde se obtiene la E_g del semiconductor extrapolando la parte recta de la función, tal como se muestra en la figura.

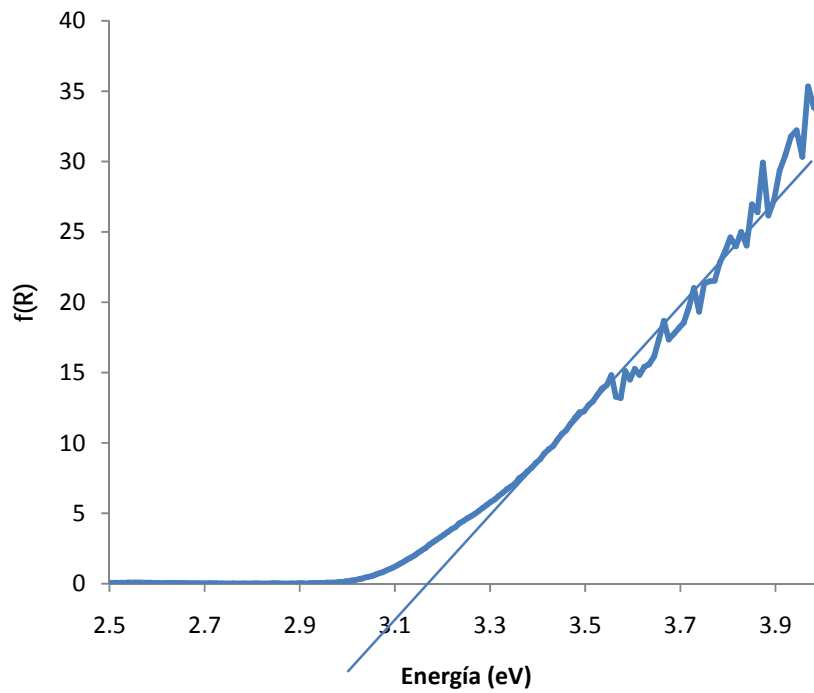


Figura 6.8: Determinación de E_g para un semiconductor.

6.5 Hojas de seguridad de los reactivos

Varias de las sustancias empleadas durante el desarrollo experimental de este trabajo son altamente tóxicas, por lo que se deben seguir los procedimientos normales de seguridad e higiene para su manejo y almacenamiento, con el fin de evitar la generación de contaminantes en el ambiente de trabajo. Para mayor información toxicológica, de manejo y almacenamiento de estas sustancias, se pueden consultar las siguientes direcciones de Internet:

- Sigma-Aldrich: <http://www.sigmaaldrich.com>.
- MSDS Exchange: <http://www.msdsxchange.com/english/index.cfm>.