



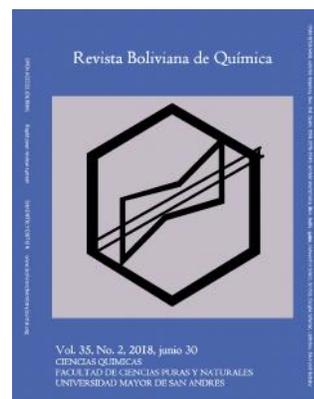
**TITANIUM-OXO-HYDROXO-  
ATRANE CLUSTER (TOHAC);  
NUCLEATION IN  
AQUEOUS SYSTEM**

**TOHAC (TITANIO-OXO-  
HIDROXO-ATRANO CLUSTER);  
NUCLEACIÓN EN  
SISTEMA ACUOSO**

Received 03 16 2018  
Accepted 06 25 2018  
Published 06 30 2018

Vol. 35, No.2, pp. 64-72, May./Jun. 2018  
Revista Boliviana de Química

35(2), 64-72, May./Jun. 2018  
Bolivian Journal of Chemistry



Full original article

Peer-reviewed

Mery Laura<sup>1</sup>, Juan Carlos Santelices<sup>2</sup>, Saúl Cabrera<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Laboratorio de Ciencia de Materiales, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n-Edificio IIQ, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, <http://cienciasquimicas.umsa.bo/>

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Laboratorio de Química Aplicada, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n-Edificio IIQ, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122792238, La Paz, Bolivia, <http://cienciasquimicas.umsa.bo/>

Keywords: Tohac, Nucleation, Aqueous system.

## ABSTRACT

The molar ratio  $h = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Titanatrane}]$  (Titanatrane =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ti} - \text{Z}$  with  $\text{Z} = -\text{TEAH}_2, -\text{OR}, -\text{OH}$ ) ( $h = 556, 278$  and  $139$ ) and temperature ( $T = 30, 50$  and  $70$  °C) has been evaluated in the kinetics of formation of Titanium Oxo - Hydroxo - Atrane Clusters (TOHAC) in aqueous solution. The formation of the TOHAC was monitored by UV-Vis absorption, at a predefined wavelength of  $\lambda = 450$  nm. The induction time and formation ratio of the "TOHAC" have been identified. The kinetic parameter ( $k$ ) and the apparent activation energy ( $E_a$ ) was calculated. We defined a new formation mechanism for TOHAC confirming the role of  $\text{TEAH}_3$  as a retardant agent of hydrolysis and condensation.

\*Corresponding author: [scabrera@correo.umsa.bo](mailto:scabrera@correo.umsa.bo)

## RESÚMEN

Se ha identificado la influencia de la relación molar  $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Titanatrano}]$  (Titanatrano =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ti} - \text{Z}$  con  $\text{Z} = -\text{TEAH}_2, -\text{OR}, -\text{OH}$ ) ( $h = 556, 278$  y  $139$ ), y de la temperatura ( $T = 30, 50$  y  $70$  °C), en la cinética de formación de clústers de oxo - hidroxio - atrano de titanio (Titanium- Oxo - Hydroxo Atrane Cluster "TOHAC") en un medio



acuoso. La formación de los TOHAC fue monitoreada por cambios en la medida de absorbancia versus tiempo, a una longitud de onda predefinida de  $\lambda = 450$  nm. Se ha determinado los tiempos de inducción y la velocidad de formación de los "TOHAC" en función de la concentración de Titanatrano. Se calculó el parámetro cinético ( $k$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ) aparente. Se propone un nuevo mecanismo de formación para los TOHAC, confirmando el rol del complejante quelante trietanolamina como agente retardador de la hidrólisis y condensación.

## INTRODUCCIÓN

El control del tamaño de partícula de óxidos metálicos en procesos de síntesis por procesos sol – gel en soluciones acuosas con sales inorgánicas, o compuestos orgánico metálicos es altamente dependiente del tipo de precursor [1]. La cinética de los procesos sol – gel a partir de alcóxidos metálicos ha sido ampliamente estudiada [2-7]. Los alcóxidos metálicos son compuestos termodinámicamente inestables en solución acuosa, su labilidad depende de la diferencia en el carácter ácido-base de Lewis del ion central con los ligantes coordinados, y de la elevada capacidad del ion central para expandir su esfera de coordinación. Estas características promocionan altas velocidades de las reacciones de hidrólisis - condensación, formando clústers o partículas de oxo – alcóxidos. El control en el grado de hidrólisis - condensación es altamente dependiente de regular a valores bajos la relación molar  $[H_2O] / [M(OR)_x]$  ( $h$ ), utilizar bajas temperatura de síntesis y de utilizar solventes alcohólicos como medio de reacción [4-9]. Un parámetro que caracteriza el proceso cinético de hidrólisis y condensación es el tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ), que corresponde al momento donde la concentración de las especies o partículas iniciales (formadas por las primeras reacciones de hidrólisis y condensación), alcanza un nivel de sobresaturación crítica (y a la vez un tamaño crítico). Estas condiciones inducen a los procesos de condensación - agregación de los clústers, con el consiguiente crecimiento de las partículas [6 - 13].

La búsqueda de mecanismos que permitan un mayor control sobre la velocidad de hidrólisis – condensación y el tiempo de inducción que permitan regular el crecimiento de las partículas, ha impulsado el desarrollo de una ruta de síntesis que utilice un complejante orgánico tipo quelante [14- 18]. En el proceso de hidrólisis y condensación de alcóxidos de titanio, la adición de quelantes tales como acetil acetato, etil acetoacetato, y metil acetoacetato [18], permite reducir eficientemente las velocidades de hidrólisis - condensación en relación a sus precursores alcóxidos. La utilización del complejante tipo quelante, trietanolamina (Tris (2-hidroxi)etil amina, 2,2',2" (TEAH<sub>3</sub>)) conduce a la formación de complejos denominados tipo metalatranos [19 - 20]. En general, éstos presentan estructuras tricíclicas pentacoordinadas  $(N(CH_2CH_2O)_3 M - Z)$ , donde  $M$  es un metal ( $M = Si, Al, Ti, Zr$ , otros) y  $Z$  es un sustituyente en la posición apical ( $Z =$  trietanolamina, alcoxi OR, OH, CH<sub>3</sub>, entre otros) [21 – 25]. Los complejos atrano han demostrado concretizar un mayor control de las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación, por lo que la trietanolamina es considerado como un agente retardador de la hidrólisis [26 - 30]. Varios complejos tipo atrano con titanio han sido reportados demostrando la formación de especies monómeras, dímeros, tetrámeros, e incluso en algún caso hexámeros [31 - 37].

En el presente artículo, se reporta la influencia de la relación molar  $h = [H_2O]/[Titanatrano]$  (Titanatrano =  $N(CH_2CH_2O)_3 Ti - Z$  con  $Z = -TEAH_2, -OR, -OH$ , otro) y de la temperatura en la cinética de formación de clústers de oxo – hidroxilo - atrano de titanio (Titanium- Oxo – Hydroxo - Atrane Cluster "TOHAC") en un medio acuoso. Se definieron los tiempos de inducción y velocidad de formación de los "TOHAC" en función de la concentración de Titanatrano confirmando el rol del complejante quelante trietanolamina como agente retardador de la hidrólisis y condensación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Complejo titanatrano*

Nuestro enfoque sintético se basa en el balance entre la debilidad termodinámica e inercia cinética hacia la reacciones de hidrólisis y condensación de los complejos atrano en soluciones acuosas, donde el complejante TEAH<sub>3</sub> actúa como un "agente retardador de la hidrólisis" [30]. Una vez que se ha obtenido un complejo titanatrano en ausencia de agua, éste puede disolverse en soluciones acuosas que permanecen altamente estables durante largos períodos (que pueden alcanzar varias semanas). El estudio espectroscópico de especies mayoritarias en disolución identificadas por espectroscopia FAB – masas  $Ti(TEA)_2H_2$  y  $Ti_2(TEA)H_2$  (Figura N° 1) son consistentes con las especies identificadas por Verkade et al [32, 33], también identificadas en compuestos cristalinos derivados del titanatrano [34-38]. Kemmitt et al [37] han aislado y caracterizado complejos cristalinos de trietanol-amino-titanatrano hidrolizados y condensados parcialmente, estos productos presentan un core central de dos puentes oxo – dititanatrano



((TEA)TiOTi(TEA)) con residuos mono-hidrolíticos (TEA)Ti(TEAH<sub>2</sub>) incluidos como un aducto, llegando a formar un clúster con 6 átomos de titanio

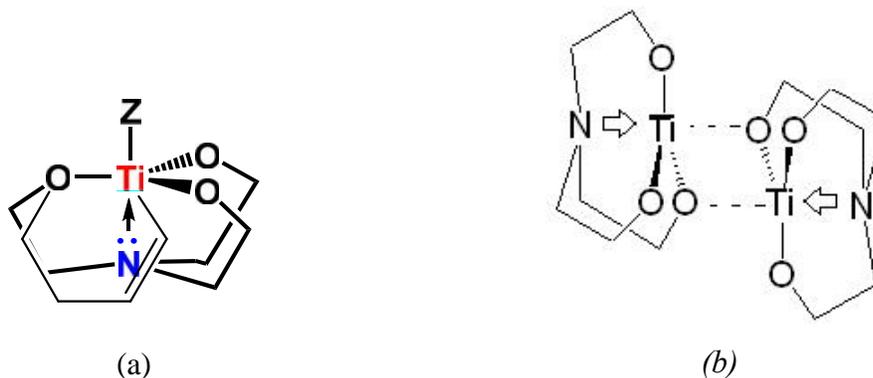


Figura N° 1. Especies de titanatrano a) monómero, y b) dímero

El espectro UV - Vis del complejo titanatrano con exceso de TEAH<sub>3</sub> en medio acuoso presenta una banda intensa y ancha en el rango de longitud de onda [300 – 470] nm. La adición de agua en el sistema promueve procesos parciales de hidrólisis y condensación de los dímeros, o especies oligoméricas de mayor tamaño, formando los TOHAC y liberando lentamente TEAH<sub>3</sub>. El incremento en la concentración de TEAH<sub>3</sub> en el medio acuoso en función al tiempo promociona el incremento de su banda de absorción, caracterizada en el rango de longitud de onda de 430 - 470 nm. La pseudo - estabilidad de los clústers está definida por la capacidad de ampliación de la esfera de coordinación de Ti(V) a Ti(VI) y la capacidad quelante de la TEAH<sub>3</sub> [32 - 34], un comportamiento similar fue identificado en el caso del alumatrano [24].

#### Cinética de formación de clúster oxo – hidroxido - atrano de titanio.

El incremento de la absorbancia en el rango de [430 - 470] nm en el espectros de absorbancia UV – visible durante la formación de clústers oxo – hidroxido - atrano de titanio (TOHAC) (Figura N° 2), en consistencia con el cambio de coloración en la solución de amarillo a amarillo – naranja, para la solución con relación molar de 556H<sub>2</sub>O:1Titanatrano, permite seleccionar la de 450 nm para evaluar la cinética de formación de los clústers. Éste mismo comportamiento se presenta para las otras dos relaciones molares de H<sub>2</sub>O/ Titanatrano (278 y 139).

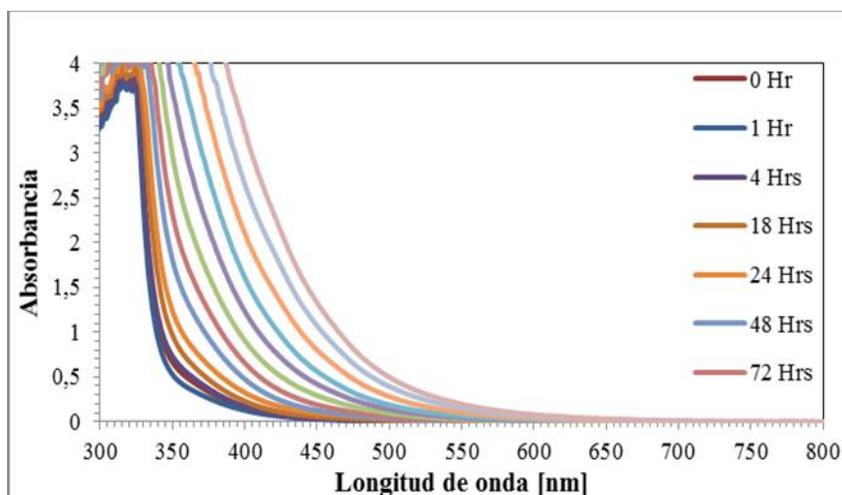
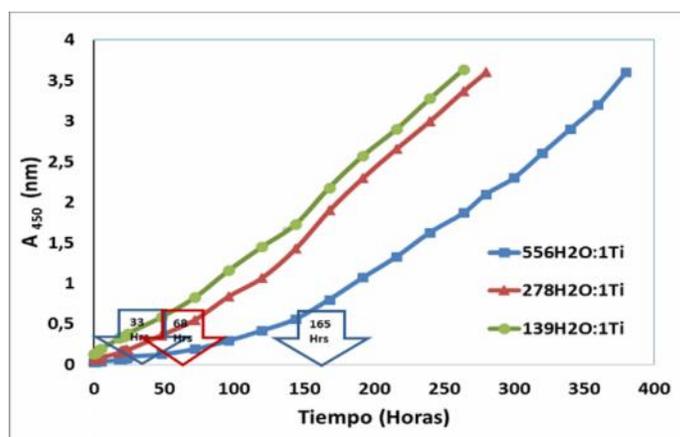


Figura N° 2. Cambios en los espectros de absorbancia UV – Vis, durante la formación de clústers de oxo – hidróxido - atrano de titanio (relación molar 556H<sub>2</sub>O/ 1Titanatrano, temperatura de 70°C, medidos en función del tiempo de reacción - horas)



En las curvas cinéticas de formación de los TOHAC obtenidas a partir del seguimiento de la absorción a 450 nm de los espectros de UV – Vis a las diferentes relaciones molares  $[H_2O]/[Titanatrano]$  (Figura N° 3), se observa claramente dos etapas diferentes de cambios de absorbancia. Al inicio de la reacción, la variación de la absorbancia es baja ( $A_{450}$ ) con incremento lento a medida que aumenta el tiempo, en este primer periodo se produce la formación y crecimiento de los *núcleos primarios* de TOHAC hasta un tamaño crítico (concentración crítica). En la segunda etapa, el incremento en la variación de la absorbancia es alta en consistencia con un incremento en el tamaño de los TOHAC, sea por procesos de condensación de los TOHAC primarios o por agregación de los mismos. Finalmente se ha observado en los sistemas en estudio, una tercera etapa de reacción que promociona los procesos finales de condensación y agregación de las nano – micropartículas formadas concretizando la formación de soles y geles en función de la *relación molar de  $H_2O/ Titanatrano$*  (19 días para la formación de un gel para la relación molar 139, 60 días para la formación de un gel en la relación molar de 278, y queda en suspensión las partículas formadas para la relación molar de 556).



**Figura N° 3.** Evolución de la absorbancia durante procesos de hidrólisis y condensación, a diferentes relaciones molares de  $H_2O/ Titanatrano$  (556, 278 y 139), Temperatura constante  $70^\circ C$ .

Se midió el efecto de la *relación molar de  $H_2O/ Titanatrano$*  (h), considerando la velocidad de formación de los TOHAC ( $v_f$ ) como el inverso del tiempo de inducción ( $t_i$ , Tabla N° 1).

**Tabla N° 1:** Efecto de la *relación molar  $[H_2O]/[Titanatrano]$*  (h) sobre el tiempo y velocidad de formación de los TOHAC, en un sistema a temperatura constante  $70^\circ C$ .

Relación molar $[H_2O]/ [Titanatrano]$	139	278	556
Tiempo de formación [Hrs]	33	68	165
Velocidad de formación [Hrs <sup>-1</sup> ]	$3.03 \times 10^{-2}$	$1.47 \times 10^{-2}$	$0.61 \times 10^{-2}$

La velocidad de formación  $v_f$  de los TOHAC puede ser descrita a partir de la ecuación propuesta Soloviev et al [8], y redefinida por Baroš et al [13]:

$$v_f = k \cdot C_{Ti} \cdot C_w$$

con  $k$  = constante de reacción,  $C_{Ti}$  = Concentración del precursor de Titanio en alcohol,  $C_w$  = Concentración de agua en alcohol,  $k$  y  $C_w$  son parámetros cinéticos del proceso de formación de clústers de oxo – alcoxido titanio, estos investigadores utilizan alcóxido de titanio, como fuente de titanio, *disuelto en el solvente que es un alcohol*, por lo que la relación molar de  $H_2O/Ti$  (h) se regula a valores muy bajos para controlar los procesos de hidrólisis y condensación [11-18]. En nuestro sistema, el *disolvente es el agua, siendo las relaciones molares de  $H_2O/Ti$*  (h) valores muy altos (139, 278, 556), lo que permite que la ecuación a utilizar sea solo de primer orden, es decir, *dependiente sólo de la concentración de Titanatrano en agua ( $C_{Ti}$ )*, y por tanto, del parámetro cinético  $k$ :

$$v_f = k [C_{Ti}]$$



Por consiguiente, la ecuación permite calcular el valor del parámetro cinético  $(1,154)$ , valor próximo a una reacción de primer orden, y la constante cinética de reacción  $k (0,089 \text{ mol}^{-1})$  que es muy baja.

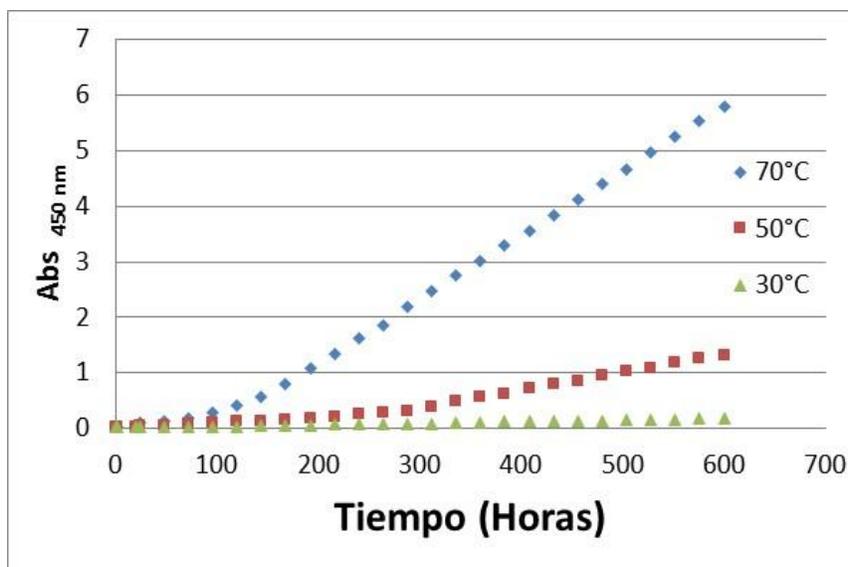
El análisis de los resultados obtenidos indica que a medida que la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Titanatrano}$  se incrementa, el tiempo de inducción se incrementa, por tanto la velocidad de formación de los núcleos primarios disminuye. El comportamiento de los tiempos, y velocidades de formación es totalmente opuesto a lo reportado por distintos autores [8-14] en sistemas donde se evalúa los procesos de hidrólisis y condensación de alcóxidos de titanio. En éstos, las propiedades de los alcóxidos de titanio obliga a utilizar como disolvente un alcohol, y las relaciones molares de agua/alcóxido (h) son muy bajas (0.1 hasta 19) logrando de esta manera regular los procesos de hidrólisis y condensación en la formación de clúster de oxo – alcoxido de titanio.

En el sistema estudiado el complejo de titanatrano presenta una alta estabilidad, no solo debido al carácter quelante del complejante  $\text{TEAH}_3$  que forma monómeros  $(\text{Ti}(\text{TEA})_2\text{H}_2)$  base, sino dada la expansión del índice de coordinación del  $\text{Ti}(\text{V})$  a  $\text{Ti}(\text{VI})$  que permite especies oligoméricas (dímeros, tetrámeros, y hexámeros identificados) altamente estables en el medio acuoso. La presencia de estas especies en agua genera dos procesos competitivos: por un lado, el inicial ataque nucleofílico del agua que conduce a la hidrólisis en las posiciones apicales libres [27-28, 38] en la superficie de los oligómeros sin alterar la estabilidad interna del oligómero formándose especies oligoméricas pseudo - hidrolizadas relativamente estables, y en segundo lugar, el proceso de ruptura lenta de estas especies oligoméricas pseudo – hidrolizadas, a través de ataques nucleofílicos del agua concretizando nuevos procesos de hidrólisis y condensación. En esta segunda etapa se produce la formación y consolidación de los “Clústers oxo – hidroxido – atrano de titanio” (TOHAC), definidos como núcleos primarios que en el tiempo de inducción establecido han llegado a un tamaño crítico definido. Es importante establecer que los mismos todavía incorporan trietanol amina en sus estructuras.

Finalmente, como se observó, estos procesos conducen a tiempos de inducción altos, y a velocidades de formación bajas, donde las reacciones son de pseudo primer orden  $= 1.15$  (valor próximo a la unidad), confirmando la dependencia con la concentración de titanatrano en el medio acuoso. Estos resultados, permiten identificar al complejante  $\text{TEAH}_3$  como un agente quelante retardador de la hidrólisis y condensación.

#### *Energía de activación aparente - crecimiento de las partículas de oxo – hidroxido – atrano de titanio (TOHA)*

La evolución de la absorbancia en UV - Vis en función del tiempo, en los sistemas evaluados a diversas temperatura, a  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , permite identificar dos etapas características, la primera, definida anteriormente como la formación de núcleos primarios, y la segunda, del crecimiento de las partículas. A partir del gráfico (Figura N° 4) se identifican los tiempos de inducción y las velocidades de formación de los núcleos primarios (Tabla N° 2).



**Figura N°4.** Evolución de la absorbancia de UV – Vis durante la formación de núcleos primarios de oxo – hidroxido - atrano de titanio a diferentes temperaturas (70, 50, 30°C), a una relación molar constante de  $556\text{H}_2\text{O}/1\text{Titanatrano}$



**Tabla N° 2:** Valores del tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios oxo – hidroxilo – atrano de titanio en función de la temperatura

Relación molar 556 H <sub>2</sub> O/ 1titanatranano			
Temperatura [°C]	30	50	70
Tiempo de inducción [Hrs]	485	265	165
Velocidad de formación [Hrs <sup>-1</sup> ]	2.06x10 <sup>-3</sup>	3.77 x10 <sup>-3</sup>	6.06 x10 <sup>-3</sup>

En la Tabla N° 2, se observa que a mayor temperatura el tiempo de inducción para la formación de núcleos primarios de TOHAC es menor, y de manera inversa, la velocidad de formación de los núcleos es mayor. A partir de los resultados encontrados, la energía de activación aparente del procesos de crecimiento de partículas TOHAC fue establecido por Baros et al [14] en base del método de Friedman [39], donde la ecuación de Arrhenius da la dependencia de la constante de velocidad  $k$  con la temperatura.

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad k = A * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación,  $A$  es el factor pre-exponencial, and  $R$  es la constante universal de los gases ideales, se incorpora la ecuación de velocidad de formación de los TOHAC ( $v_f$ ) (inicialmente propuesta por Baroš et al [13], y modificada a nuestro sistema en medio acuoso).

$$v_f = k [Ti]^\alpha$$

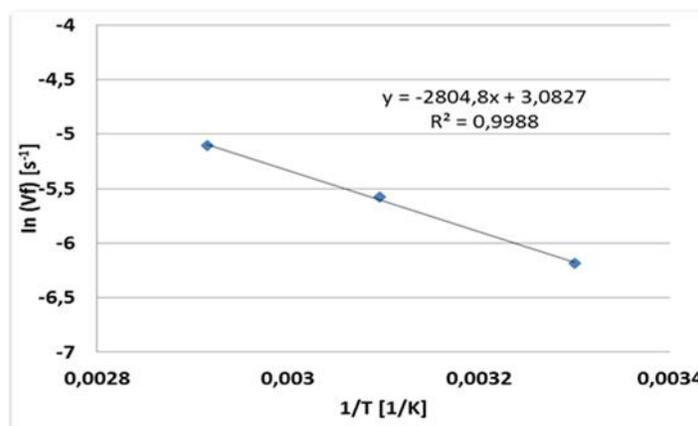
Donde  $k$  es la contante de velocidad,  $[Ti]$  es la concentración de titanatranano, y  $\alpha$  es el orden de reacción. Combinando estas ecuaciones se tiene:

$$\frac{v_f}{[Ti]^\alpha} = A * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

La ecuación linearizada es:

$$\ln(v_f) = \ln(A * [Ti]^\alpha) + \left(\frac{-E_a}{R}\right) \frac{1}{T}$$

En la Figura N° 5 se grafica la dependencia de  $\ln(v_f)$  vs.  $1/T$ .



**Figura N°5.** Grafica de  $\ln(v_f)$  vs.  $1/T$  para la relación molar de 556H<sub>2</sub>O:1Titanatranano



El valor de la energía de activación aparente ( $E_a$ ) determinado ( $23.3 \pm 0.5$  KJ/mol), y el valor del factor pre-exponencial A de los procesos de formación de los núcleos primarios de TOHA determinados son consistentes con la etapa cinéticamente limitante, definida como la de formación de los núcleos primarios, a través de un proceso de hidrólisis violento de los oligómeros de titanatrano, y la lenta condensación por puentes oxo, o hidróxido en concordancia con Baros et al [12, 14].

En la Figura N° 6 se observa el incremento de absorción de UV – Vis, en consistencia con el incremento del tamaño de nano- o micro-partículas formadas a partir de los núcleos primarios, proceso correspondiente a la segunda etapa de crecimiento, a partir del tiempo de inducción hacia tiempos mayores.

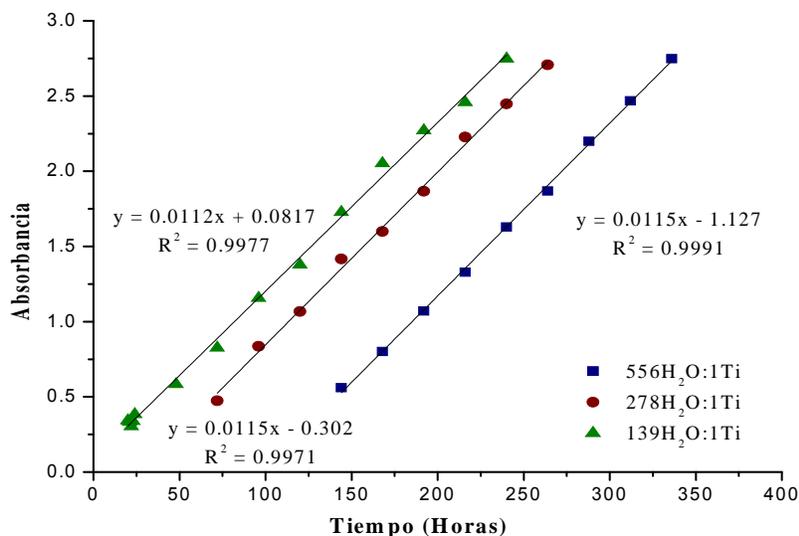


Figura N°6. Evolución de la absorbancia de UV – Vis en función de tiempo durante el crecimiento de partículas oxo – hidroxatrano de titanio para diferentes relaciones molares.

En los tres casos se observa el crecimiento de las partículas con un comportamiento lineal a través de procesos de condensación y/o agregación de los TOHAC. Las tres rectas presentan pendientes similares de la variación en la absorción espectroscópica de UV-Vis, esto, permite sugerir un crecimiento medio de las partículas en el tiempo equivalente para las tres proporciones molares ( $H_2O/Titanatrano = 139, 278, 556$ ). En todos los casos, se concluye que las partículas aumentan de diámetro regularmente con el tiempo, desde un tamaño crítico de las TOHAC hasta cierto valor máximo de nanopartículas, micropartículas, o gel. Este comportamiento, permite establecer la capacidad de controlar el grado de crecimiento (tamaño de partícula) como función del tiempo y de la relación molar (h) utilizada, por lo que se puede obtener partículas con tamaños desde nanométricos, hasta micrométricos, o geles.

## CONCLUSIÓN

Se ha identificado la influencia de la relación molar  $h = [H_2O]/[Titanatrano]$  (Titanatrano (TEAH<sub>3</sub>) = N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> M – Z con Z = -TEAH<sub>2</sub>, -OR, -OH) ( $h = 556, 278$  y  $139$ ), y de la temperatura ( $T = 30, 50$  y  $70$  °C), en la cinética de formación de clústers de oxo – hidroxatrano de titanio (Titanium- Oxo – Hydroxo Atrane Cluster “TOHAC”) en un medio acuoso, mediante una técnica de monitoreo de UV –Vis. Se ha encontrado que los tiempos de inducción se incrementan conforme disminuye la concentración del titanatrano, y que la velocidad de formación de los “TOHAC” son función solo de la concentración de titanatrano, a diferencia de otros estudios, dado que la capacidad quelante y de oligomerización del complejo, permite utilizar como medio de reacción al agua. Se calculó el parámetro cinético ( $k$ ) y la energía de activación aparente ( $E_a$ ), proponiendo un nuevo mecanismo de formación para los TOHAC, confirmando el rol del complejante quelante trietanolamina como agente retardador de la hidrólisis y condensación, esto permite la posibilidad de regular el tamaño de las partículas formadas, desde nanométricas hasta micrométricas, o geles.



## EXPERIMENTAL

### Síntesis del titanatrano

La síntesis del titanatrano se realizó en base al procedimiento reportado por Cabrera et al. [30]. Se calentó 7.1ml (0.0524moles) trietanolamina (TEAH<sub>3</sub>, 98%, Sigma-Aldrich) a 140 ± 5°C, se añadió lentamente 5.3 ml (0.0150 moles) de tetrabutóxido de titanio (TBT, 97%, Sigma-Aldrich), se dejó en agitación por durante 45 minutos, y se enfrió a 70°C, finalmente se le añadió lentamente diferentes proporciones de agua destilada para alcanzar las relaciones molares (h = 556, 278 y 139).

### Caracterización de la cinética de formación de los clústers de oxo – hidroxido atrano de titanio (Titanium- Oxo – Hydroxo - Atrane Cluster “TOHAC”)

La cinética de formación de los TOHAC fue monitoreada por los cambios de absorbancia en función del tiempo en la mezcla de reacción, en un Espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific GENESYS<sup>TM</sup> 10S. El tiempo de inducción (t<sub>i</sub>) fue determinado gráficamente haciendo un seguimiento del cambio de los valores de absorbancia a una longitud de onda de 450 nm durante la formación y crecimiento del clúster. La velocidad de formación del clúster (v<sub>f</sub>), se calculó utilizando la ecuación [13]: v<sub>f</sub> = 1/t<sub>i</sub>.

## RECONOCIMIENTOS

Se agradece a los proyectos “Degradación de cianuro de las aguas residuales de la empresa Exportadores Bolivianos”, fondos UMSA/IDH, “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible – EHDS”, fondos UMSA/ASDI, y al Programa de Becas de los fondos UMSA/ASDI.

## REFERENCIAS

1. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. **1988**, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.*, 18(4), 259-341.
2. Barringer, E., Bowen, H.K. **1985**, High-purity, monodisperse TiO<sub>2</sub> powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties, *Langmuir*, 1 (4), 414-420.
3. Jean, J. H., Ring, T.A. **1986**, Nucleation and growth of monosized titania powders from alcohol solution, *Langmuir*, 2 (2), 251-255.
4. Hartel, R.W., Berglund, K.A. **1986**, Precipitation kinetics of the titanium isopropoxide hydrolysis reaction, *Materials Research Society*, 73, 633-640.
5. Harris, M.T., Byers, C.H. **1988**, Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis, *J Non-Cryst Solids*, 103, 49-64.
6. Golubko, N.V., Yanovskaya, M.I., Romm, I.P., Ozerin, A.N. **2001**, Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis, *J. Sol\_Gel Sci. Technol.*, 20, 245-261.
7. LaMer, V.K., Dinegar, R.H. **1950**, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (11), 4847-4854.
8. Soloviev, A., Ivanov, D., Tufeu, R., Kanaev, A.V. **2001**, Nanoparticle growth during the induction period of the sol-gel process, *J. of Materials Science Letters*, 20, 905-906.
9. Bityurin, N., Znaidi, L., Marteau, P., Kanaev, A. **2003**, UV absorption of titanium oxide based gels, *Chemical Physics Letters*, 367, 690-696.
10. Laura, M., Tesis de grado de maestría, Carrera de Ciencias Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, **2017**, Caracterización de la formación de partículas oxo – alcoxido metálicos (M = Ti, Si, Al) obtenidas mediante procesos de química suave a partir de complejos tipo atrano, pp. 30–44.
11. Azouani, R., Soloviev, A., Benmami, M., Chhor, K., Bocquet, J.F., Kanaev, A. **2007**, Stability and Growth of Titanium-oxo-alkoxy TixOy(OiPr)z Clusters, *J. Phys. Chem., C* 111, 16243-16248.
12. Baroš, Z., Adna evi , B.K. **2011**, The Influence of the Molar Ratio [H<sub>2</sub>O]/[Ti(OR)<sub>4</sub>] on the Kinetics of the Titanium - oxo - alkoxy Clusters Nucleation, *Russian Journal of Phys. Chem., A* 85(13), 2295-2298.
13. Baroš, Z., Adna evi , B.K., Pavlovi , V.B. **2011**, Isothermal Kinetics of Titanium-oxo-alkoxy Clusters Formation, *Science of Sintering*, 43, 95-104.
14. Baroš, Z., Adna evi , B.K. **2013**, Weibull Cumulative Distribution Function for Modeling the Isothermal Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Cluster Growth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52,1836-1844.
15. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. **1988**, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.*, 18, 259-341.
16. Doeuff, S., Dronzee, Y., Tautelle, F., Sanchez, C. **1989**, Synthesis and solid- and liquid-state characterization of a hexameric cluster of titanium(IV): Ti<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>6</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, *Inorg. Chem.*, 28(25), 4439-4445.
17. Le’auistic, A., Babonneau, F., Livage, J. **1989**, Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides Ti(OR)<sub>4</sub> (OR = OPr-iso, OEt) modified by acetylacetone. 2. From the modified precursor to the colloids, *J. Chem. Mater.*, 1(2), 248-252.



18. Jung, M. W., Oh, H.J., Yang, J.C., Shul, Y.G. **1999**, Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Modified Titanium Ipropoxide, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 1394-1398.
19. Verkade, J.G. **1993**, Atranes: new examples with unexpected properties, *Acc. Chem. Res.*, **26** (9), 483-489.
20. Naiini, A., Young, V., Verkade, J. **1995**, New complexes of triethanolamine (TEA): Novel structural features of [Y(TEA)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N and [Cd(TEA)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Polyhedron*, **14**, 393-400.
21. Kansal, P., Laine, R., Babonneau, F. **1996**, Processable Mullite Precursor Prepared by Reacting Silica and Aluminum Hydroxide with Triethanolamine in Ethylene Glycol: Structural Evolution on Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(10), 2597-2606.
22. Egorochkin, A., Voronko, M., Kuznetsova, O., Novikova, O. **2008**, NMR spectra of silatranes and M N (M = C, Si, Ge, Sn, Pb) bond lengths in atranes: Substituent effects, *Journal of Organometallic Chemistry*, **693**, 181-188.
23. Marín-Luna, M., Alkorta, I., Elguero, J. **2015**, Theoretical study of the geometrical, energetic and NMR properties of atranos, *Journal of Organometallic Chemistry*, **794**, 206-215.
24. Pinkas, J., Verkade, J. **1993**, Alumatrane, Al(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N: A Reinvestigation of Its Oligomeric Behavior, *Inorg. Chem.*, **32**, 2711-2716.
25. Frye, C., Vicent, G., Finzel, W. **1971**, Pentacoordinate silicon compounds. V. Novel silatrane chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6805-6811.
26. Voronkov, M. **1966**, Silatranes: Intra-complex heterocyclic compounds of pentacoordinated silicon, *Pure Appl. Chem.*, **13**(1), 35-60.
27. Prieto, O., Haskouri, J., Beltran Porter, A., Beltran Porter, D., Marcos, M., Amoros, P., Choque, V., Crespo, P., Cabrera, S. **2002**, La ruta de los atranos en el proceso sol gel: Estudio teorico del mecanismo de Hidrólisis del silatrano (Parte I), *Rev. Bol. Quím.*, **19** (1), 94-100.
28. Prieto, O., Haskouri, J., Amoros, P., Choque, V., Pujro, R., Crespo, P., Cabrera, S. **2002**, La ruta de los atranos en el proceso sol gel: Estudio teórico del mecanismo de Hidrólisis del silatrano (Parte II), *Rev. Bol. Quím.*, **19**(1), 101 - 107.
29. García, G., Falco, M., Crespo, P., Cabrera, S., Sedrán, U. **2011**, Characterization and catalytic evaluation of aluminum oxides obtained by the atrane route, *Catalysis Today*, **166**(1), 60-66.
30. Cabrera, S., El Haskouri, J., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán-Porter, D., Marcos, M., Amoros, P. **2000**, Generalized syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route, *Solid State Sciences*, **2**, 405-412.
31. Taube, R., Knoth, P. **1990**, Neue Metallatrane von Übergangselementen: Chloro- und Cyclopentadienyltitratran und Chloro- und Acetatozirconatran, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **581**, 89-98.
32. Menge, W., Verkade, J. **1991**, Monomeric and Dimeric Titanatranes, *Inorg. Chem.*, **30**, 4628-4631.
33. Naiini, A.A., Ringrose, S.L., Su, Y., Jacobson, R.A., Verkade, J. **1993**, New titanatranes and an unexpected reactivity trend in (dialkylamido)titanatrane, *Inorg. Chem.*, **32**, 1290 - 1296.
34. Naiini, A., Menge, W. M., Verkade M. **1991**, Titanatranes and azatitanatranes: nucleophilic substitution reactions on the axial position, *Inorg. Chem.*, **30**, 5009-5012.
35. Ahmad, A., Naiini, J., Young, V., Verkade, J. **1994**, New complexes of triethanolamine (TEA): novel structural features of [Y(TEA)(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] and [Cd(TEA)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *Polyhedron*, **14**(3), 393-400.
36. Dumitriu, A., Cazacu, M., Bargan, A., Shova, S., Turta, C. **2013**, Cu(II) and Ni(II) complexes with a tri-, tetra- or hexadentate triethanolamine ligand: Structural characterization and properties, *Polyhedron*, **50**, 255-263.
37. Kemmitt, T., Al-Salim, N., Gainsford, G. **2000**, Isolation and Structural Characterization of Triethanolaminotitanatranes: X-ray Structures of Partial Hydrolysis Condensates, *Inorg. Chem.*, **39**, 6067-6071.
38. Ignatyev, I., Montejo, M., Rodriguez, P., Kochina, T., López, J. **2016**, DFT study of the hydrolysis reaction in atranes and ocanes: the influence of transannular bonding, *J MolModel*, **22**(3), 47-59.
39. Friedman, H.A. **1964**, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. C*, **6** (1), 183-195.