



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**OXIDACIÓN SELECTIVA DE CICLOHEXENO SOBRE
CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN
SOPORTADOS SOBRE HALOISITA.**

Carlos Mario Urruchurto Madera

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C., Colombia
2014

Oxidación selectiva de ciclohexeno sobre catalizadores de metales de transición soportados sobre haloisita.

Carlos Mario Urruchurto Madera

Químico

Tesis de maestría presentada como requisito parcial para optar por el título de:

Magister en Ciencias-Química

Director:

José G. Carriazo B.



Estado Sólido y Catálisis Ambiental

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá D.C, Colombia

2014

*A mi hermana, mi madre y mi querida
abuela, porque a ellas las amo con todo
mi corazón.*

Agradecimientos

Al Director de Tesis, por la labor cumplida.

A los directores del grupo ESCA, la profesora Sonia Moreno y el profesor Rafael Molina, por haberme permitido la entrada a este maravilloso grupo de investigación y por los aportes que realizaron en los diferentes seminarios de grupo. Ellos son verdaderos ejemplos a seguir.

A la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, pues esta institución me ha dado la oportunidad de formarme como profesional, me siento inmensamente agradecido.

A la Facultad de Ciencias, sede Bogotá, por brindarme apoyo económico por medio de la beca Auxiliar Docente.

A Colciencias por el apoyo económico reflejado en el programa Jóvenes Investigadores 2013.

A la división de investigación de la sede Bogotá por brindarme el apoyo económico para realizar una pasantía en el grupo de investigación en ciencia de materiales de Sevilla-España, por medio del programa internacionalización del conocimiento.

Agradezco enormemente a Gloria Bula, su apoyo incondicional me permitió culminar mis estudios de pregrado y es responsable de la culminación de esta tesis de maestría, a ella solo me resta desearle éxitos.

Quiero agradecer a los de siempre porque nunca pensé encontrar tan buenos amigos en esta aventura, excelentes momentos han acompañado las frías noches de Bogotá.

A mis amigos y compañeros de semestre: Meribeth, Brian, Jonathan, Nicolás, Diana, Yina, Laura, Luisa. Por su compañía y apoyo durante todo este tiempo.

A los integrantes del grupo ESCA: Juan Torres, Mónica Muñoz, Haidy Castaño, Katherine Montañes, Mauricio Espitia, Yuri Peralta, Alejandro Pérez, Camilo Perdomo. Por sus conocimientos y oportuna colaboración y quienes me dejan muy buenos recuerdos.

A mis amigos incondicionales: Mario Manchego, Isidro Hernández, Evert Castro jr, José Ramos, Farid Zabaleta, Juan Lozano, JhanK Romero. Esos buenos momentos impulsan cualquier trabajo.

Finalmente a mi Familia, para ellos no hay palabras que puedan expresar mi gratitud.

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de óxidos de cobalto y/o cobre soportados sobre un mineral de arcilla tipo haloisita, por el método de impregnación húmeda, con cargas de 1, 5, 10 y 20 % en peso y una relación molar de 1:1 en todos los sistemas mixtos. Los catalizadores fueron caracterizados por análisis químico elemental utilizando fluorescencia de rayos X, estructuralmente por difracción de rayos X, morfológicamente por microscopía electrónica de transmisión. Se caracterizó la reducibilidad por TPR-H₂ y la textura por sortometría de nitrógeno, además se caracterizaron por espectroscopía Raman. Se observó que la morfología nanotubular del soporte no se ve afectada por el proceso de síntesis y se verificó el tipo de especies u óxidos de Co y/o Cu presentes en los catalizadores finales. Todos los sólidos fueron ensayados en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, con el propósito de obtener ciclohexenol y ciclohexenona, encontrándose que el mejor catalizador de la serie sintetizada es el de Co-Cu/H (20%) y confirmándose que existe un efecto cooperativo entre estos dos metales; además, se realizaron ensayos adicionales con diferentes condiciones (solvente, soporte, etc.) que permitieron determinar el efecto de dichas condiciones en la reacción.

Palabras clave: 1) Oxidación selectiva de ciclohexeno. 2) Haloisita. 3) Óxido de Cobalto Cobre. 4) Óxido de Cobre. 5) Mineral de arcilla.

Abstract

Cobalt and/or copper oxide catalysts supported on a clay mineral (halloysite) were synthesized by wet impregnation, using loads of 1, 5, 10 and 20 wt% and a molar ratio of 1:1 in all the mixed systems. The catalysts were characterized by elemental chemical analysis using X-ray fluorescence, structurally by X-ray diffraction, and morphologically by electron microscopy (TEM). The reducibility of species was carried out by TPR-H₂ and the texture was studied by N₂-adsorption. It was observed that the nanotubular morphology of support was not affected throughout the synthesis process; also the (oxides) species of Co and/or Cu present in the final catalysts were verified. All the solids were tested in the selective oxidation reaction of cyclohexene, in order to obtain cyclohexenol and cyclohexenone. The experiments show that the best catalyst from the synthesized series was that named Co-Cu/H (20%), confirming a cooperative effect between these two metals. Furthermore, several experiments were performed with different conditions (solvent, support etc.) to determine the effect of these conditions on the reaction.

Keywords: 1) Selective oxidation of cyclohexene. 2) Halloysite. 3) Cobalt oxide. 4) Copper oxide. 5) Clay mineral.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX.
Abstract.....	X.
Lista de figuras.....	XIII.
Lista de tablas.....	XVI.
Introducción.....	1.
Capítulo I. Estado del arte.....	5.
1. Reacciones de oxidación catalítica.....	6.
1.1 Clasificación de las reacciones de oxidación.....	7.
1.1.1 Reacciones de autooxidación por radicales libres.....	7.
1.1.2 Oxidación de sustratos coordinados a un ion metálico.....	8.
1.1.3 Reacciones de transferencia catalítica de oxígeno.....	8.
2. La reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	8.
2.1 Importancia de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	10.
2.2 Catalizadores utilizados en la reacción de oxidación parcial de ciclohexeno...11.	11.
2.2.1 Catalizadores Homogéneos.....	12.
2.2.2 Catalizadores Heterogéneos.....	12.
2.2.3 Minerales de arcilla como soportes.....	14.
2.3 Condiciones de reacción para la oxidación selectiva de ciclohexeno.....	14.
3. Estudio de la fase activa de cobalto y Cobre en reacciones de oxidación.....	15.
4. Minerales de arcilla.....	16.
4.1 Minerales de arcilla tipo caolín.....	18.
4.1.1 Minerales de arcilla tipo haloisita.....	19.
5. Conclusiones e Hipótesis.....	20.
Capítulo II. Síntesis y caracterización de los catalizadores.....	23.
1. Síntesis de los catalizadores.....	24.
1.1 Reactivos.....	24.
1.2 Impregnación húmeda.....	24.
1.3 Precipitación-deposición.....	26.
2. Caracterización de los catalizadores.....	26.
2.1 Fluorescencia de rayos X.....	26.
2.2 Difracción de rayos X.....	26.

2.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	27.
2.4 Sortometría de Nitrógeno.....	27.
2.5 Reducción a temperatura programada con hidrógeno.....	28.
2.6 Espectroscopía Raman.....	28.
3. Resultados y discusión.....	29.
3.1 Características del soporte.....	29.
3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	30.
3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	31.
3.4 Microscopía electrónica (TEM).....	35.
3.5 Sortometría de nitrógeno.....	36.
3.6 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H ₂).....	40.
3.7 Espectroscopía Raman.....	42.
4. Conclusiones.....	44.
Capítulo III. Estudio de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	47.
1. Identificación de los productos de reacción.....	48.
2. Ensayos catalíticos.....	49.
3. Resultados y discusión.....	51.
3.1 Efecto de la carga de la fase activa.....	51.
3.2 Efecto de la temperatura.....	56.
3.3 Seguimiento de la conversión y la selectividad en el tiempo.....	58.
3.4 Efecto del uso del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	60.
3.5 Efecto de la acidez del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	63.
3.6 Efecto del uso de solventes en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	65.
3.7 Efecto de la incorporación de un tercer metal en la fase activa de Co-Cu...	66.
3.8 Efecto del método de preparación en el catalizador de referencia.....	69.
3.9 Ciclos de reutilización.....	70.
3.10 Estabilidad del catalizador.....	71.
4. Conclusiones.....	72.
Conclusiones y recomendaciones.....	73.
Anexo A.....	75.
Anexo B.....	79.
Anexo C.....	80.
Bibliografía.....	81.

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Productos mayoritarios de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. (1: epóxido, 2: ciclohexenol, 3: ciclohexenona, 4: ciclohexan-diol).....	9.
Figura 2. Esquema del proceso de obtención de los productos en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, según Farzaneh y colaboradores.....	9.
Figura 3. Ruta de reacción propuesto por Zhen y colaboradores.....	10.
Figura 4. Principales subproductos de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	11.
Figura 5. Unidades estructurales de los minerales de arcilla.....	17.
Figura 6. Representación de la estructura de un mineral de arcilla tipo 2:1.....	18.
Figura 7. Representación de la estructura de un mineral de arcilla tipo 1:1.....	19.
Figura 8. Representación de un nanotubo de haloisita.....	20.
Figura 9. Esquema de la síntesis de los catalizadores por medio de impregnación húmeda.....	25.
Figura 10. Resultados de la caracterización del mineral de arcilla tipo haloisita A) difracción de rayos X, B) reducción a temperatura programada, C) Microscopía electrónica de barrido, D) análisis térmico (TGA-DSC).....	30.
Figura 11. Análisis por difracción de rayos X de los sólidos Co/H (20%, 10%, 5% y 1%), las señales corresponden a la haloisita (♦) y a la espinela de Co_3O_4 (●).....	32.
Figura 12. Análisis por difracción de rayos X de los sólidos Cu/H (20%, 10%, 5% y 1%), las señales corresponden a la haloisita (♦) y al óxido de Cobre (●).....	33.
Figura 13. Análisis por difracción de rayos X de los sólidos Co-Cu/H (20%, 10%, 5% y 1%), las señales corresponden a la haloisita (♦), la espinela de CuCo_2O_4 (▲) y CuO (●).....	33.
Figura 14. Microscopía electrónica de transmisión de la haloisita, del catalizador Co-Cu/H (20%).....	35.

Figura 15. Isotermas de adsorción de los sólidos Haloisita, Cu/H (20%), Co/H (20%) y Co-Cu/H (20%).....	36.
Figura 16. Isotermas de adsorción de los sólidos Haloisita, Co/H (10%), Cu/H (10%) y Co-Cu/H (10%).....	37.
Figura 17. Isotermas de adsorción de los sólidos Haloisita, Co/H (5%), Cu/H (5%) y Co-Cu/H (5%).....	37.
Figura 18. Distribución de tamaños de poro por el método BJH para la haloisita y los catalizadores sintetizados con diferentes cargas de metal total (20, 10, 5 %).....	39.
Figura 19. Resultados del análisis de reducción a temperatura programada con hidrogeno para los sólidos sintetizados.....	40.
Figura 20. Espectro Raman del catalizador de Cobalto soportado sobre haloisita (H)...	43.
Figura 21. Espectros Raman de los catalizadores de Co, Cu y Co-Cu soportados sobre haloisita (H).....	44.
Figura 22. Curvas de calibración para los compuestos de interés en la oxidación selectiva de ciclohexeno, utilizando tolueno como estándar interno.....	48.
Figura 23. Esquema del sistema de reacción para la oxidación selectiva de ciclohexeno hacia ciclohexenona y ciclohexenol.....	50.
Figura 24. Esquema del funcionamiento de la espinela de Co_3O_4 para la reacción de oxidación.....	52.
Figura 25. Comparación de los mejores catalizadores en la oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos catalíticos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O_2	55.
Figura 26. Efecto del tiempo de reacción en la oxidación selectiva de ciclohexeno para el catalizador de Co-Cu/H (20%) A) 25°C B) 50°C C) 75°C.....	58.
Figura 27. Resultados de HPLC-MS del ensayo catalítico a 50°C con el sólido Co-Cu/H (20%).....	60.
Figura 28. Efecto del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O_2	61.
Figura 29. Efecto de la acidez del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O_2	64.
Figura 30. Efecto del uso de diclorometano y acetonitrilo como solventes en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Se utilizó Co-Cu/H (20%) como catalizador en todos los casos, a 50°C y 0,4 MPa de O_2 , 2 mL de ciclohexeno y 18 mL de solvente....	66.

- Figura 31.** DRX del sólido Co-Cu-Mn/H (20%) comparado con el sólido Co-Cu/H (20%). Las señales corresponden a haloisita (◆), a espinela de CuCo_2O_4 , CuMn_2O_4 o CoMn_2O_4 (▲), óxido de cobre (●) y óxido de manganeso (■).....**68.**
- Figura 32.** Resultados de reducción a temperatura programada del sólido Co-Cu-Mn/H (20%) comparado con el sólido de Co-Cu/H (20%).....**69.**
- Figura 33.** Ciclos de utilización del catalizador de Co-Cu/H 20% en la oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O_2**71.**
- Figura 34.** Difracción de rayos X del catalizador Co-Cu/H (20%) fresco y postreacción. Las señales corresponden a la haloisita (◆), la espinela de CuCo_2O_4 (▲) y CuO (●)....**72.**

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Productos de algunas reacciones de oxidación de interés industrial.....	6.
Tabla 2. Catalizadores heterogéneos usados en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.....	13.
Tabla 3. Nominación de los sólidos sintetizados (H: haloisita).....	24.
Tabla 4. Resultados del análisis por fluorescencia de Rayos X. H: haloisita.....	30.
Tabla 5. Tamaños de partículas determinados por medio de la ecuación de Scherrer para los sólidos sintetizados. Los planos utilizados en cada caso fueron: Co-Cu/H: (311); Co/H: (311); Cu/H: (002).....	34.
Tabla 6. Parámetros texturales de los sólidos sintetizados.....	38.
Tabla 7. Temperaturas de máxima reducción y consumos de hidrógeno para los óxidos de Co y/o Cu soportados sobre Haloisita.....	42.
Tabla 8. Límite de detección (LD), Límite de cuantificación y coeficiente de variación (%) para los compuestos cuantificados durante el seguimiento de la reacción.....	49.
Tabla 9. Comparación de los valores de conversión y selectividad de los catalizadores de óxido de cobalto soportado sobre haloisita, con diferentes contenidos de cobalto. Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O ₂	51.
Tabla 10. Comparación de los valores de conversión y selectividad de los catalizadores de óxido de cobre soportado sobre haloisita, con diferentes contenidos de cobre. Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O ₂	53.
Tabla 11. Comparación de los valores de conversión y selectividad de los catalizadores de óxido de cobalto y cobre soportado sobre haloisita, con diferentes contenidos de cobalto y cobre. Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O ₂	54.
Tabla 12. Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno catalizada con Co-Cu/H (20%) Ensayos realizados a 0,4 MPa de O ₂	57.

Tabla 13. Efecto de los óxidos másicos de cobalto, cobre y cobaltato de cobre en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O ₂	61.
Tabla 14. Acidez total determinada por TPD-NH ₃ para la haloisita, haloisita-Na, haloisita-H y los sólidos Co-Cu/H (1, 5, 10 y 20%). Se compara la acidez con la alúmina neutra y la alúmina ácida.....	64.
Tabla 15. Efecto de la incorporación de un tercer metal en el sistema Co-Cu para la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O ₂	67.
Tabla 16. Efecto del método de preparación en los catalizadores de referencia para la oxidación selectiva de ciclohexeno.....	70.

Introducción

El estudio de las reacciones de oxidación parcial es de gran importancia en el mundo actual, ya que muchos de los productos que se utilizan de manera masiva son obtenidos por esta vía.

Tradicionalmente la mayoría de estos productos son sintetizados por medio de técnicas que involucran agentes oxidantes de manera estequiométrica, lo que genera una gran cantidad de subproductos que contribuyen a la contaminación del medio ambiente, algo que es inaceptable. Por esta razón, se hace necesaria la aplicación de métodos limpios para la obtención de estas sustancias vía oxidación.

La aplicación de catalizadores heterogéneos (sólidos) en las reacciones de oxidación es una forma mucho más amigable con el medio ambiente, que las técnicas tradicionales en química (por ejemplo el uso de agentes oxidantes tradicionales como el permanganato) para obtener este tipo de productos.

De otro lado, la oxidación selectiva de ciclohexeno produce 4 compuestos principalmente: el ciclohexenol, la ciclohexenona, el epóxido y el diol; sin embargo, los productos de interés son el ciclohexenol y la ciclohexenona, ya que son empleados en la industria de la química fina como reactivos para la síntesis de moléculas con diferentes aplicaciones farmacéuticas.

El uso de solventes, como el diclorometano y el acetonitrilo, es típico en el estudio de esta reacción, además el uso de agentes oxidantes como el caso del *tert*-butilhidroperóxido, yodosilbenceno y peróxido de hidrógeno, generan en muchos casos derivados muy tóxicos. El empleo de estos productos químicos hace que en la oxidación selectiva de ciclohexeno se genere una gran cantidad de residuos muy tóxicos para el medio ambiente, por lo que se hace necesario buscar formas de llevar a cabo esta reacción cumpliendo con los principios de la química verde.

Muchos catalizadores han sido estudiados en esta reacción, dentro de los que se destacan los metales nobles soportados sobre sólidos porosos y las metaloporfirinas de metales de transición en medio homogéneo o soportadas sobre alúmina. Los metales nobles son bien conocidos por llevar a cabo reacciones a bajas temperaturas, por sus características electrónicas, pero el costo de sintetizar estos sistemas y su posterior facilidad para desactivarse han orientado la búsqueda de catalizadores basados en metales de transición. En el caso de las metaloporfirinas y demás complejos orgánicos se presenta el problema de polimerización en la superficie del catalizador y en algunos casos el ataque de los radicales que se generan en la reacción produce la desactivación del sitio activo.

Es así como en la búsqueda de nuevos catalizadores, que no experimenten procesos de dimerización y desactivación para reacciones de oxidación, se ha encontrado que algunos metales de transición presentan buenas propiedades catalíticas. Investigaciones recientes muestran que sistemas basados en metales como el Co y el Cu presentan excelentes propiedades catalíticas en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles y en la oxidación de CO.

En la búsqueda de nuevos catalizadores, los minerales de arcilla son prometedores como soportes de diferentes compuestos, por sus características de porosidad y propiedades estructurales. Las arcillas pueden ser clasificadas según el ordenamiento de sus láminas en minerales tipo 2:1 o tipo 1:1. Los minerales tipo 2:1 o TOT son aquellos compuestos por una capa de tetraedros de silicio seguida por octaedros de aluminio y tetraedros de silicio. Las arcillas tipo 2:1 han sido muy estudiadas por la capacidad que tienen de modificar su estructura en procesos que buscan mejorar alguna propiedad del mineral, como es el caso de la pilarización y la delaminación que se hacen para modificar su textura y dar mayor estabilidad, según sea el caso. Además, los minerales de arcilla presentan en la superficie grupos Si-OH y Al-OH que actúan como sitios de anclaje para diferentes compuestos, lo que facilita los procesos de síntesis de catalizadores soportados.

Existe un grupo de minerales de arcilla clasificados como tipo 1:1, dentro de los cuales el más estudiado es el caolín, porque se usa como materia prima para la fabricación de cerámicos; sin embargo, dentro de este tipo de materiales se encuentra un mineral menos conocido, llamado haloisita, que presenta la capacidad de formar nanotubos naturalmente y puede exponer las dos láminas (tanto la lámina de sílice como la de alúmina) al medio de reacción. En Colombia los minerales de arcilla están distribuidos por todo el territorio nacional; en este sentido, el grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental tiene una línea de investigación orientada a la valorización de minerales de arcilla de origen colombiano que muestren un uso potencial en catálisis heterogénea.

Con base en lo anterior y con el propósito de desarrollar nuevos catalizadores para la oxidación selectiva de ciclohexeno, se propone sintetizar catalizadores de óxidos de cobalto y/o cobre soportados sobre un mineral de arcilla tipo haloisita con relación molar 1:1 y cargas metálicas que no superen el 20% en peso del catalizador. Se pretende que los catalizadores sean activos en la oxidación selectiva de ciclohexeno, hacia ciclohexenona y ciclohexenol.

En el presente trabajo se elige usar condiciones que sean ambientalmente aceptables y que estén enmarcadas dentro del contexto de la química verde, por esta razón, la mayoría de los ensayos se realizaron libres de solvente (el ciclohexeno actúa como solvente y reactivo a la vez) y utilizando oxígeno como agente oxidante.

El capítulo I presenta una revisión de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, su importancia y las principales condiciones de reacción que se utilizan; además, muestra los catalizadores que usualmente se trabajan. En el capítulo I también se detallan los principales objetivos de este trabajo.

El capítulo II muestra la síntesis y caracterización de los catalizadores utilizados, los análisis por FRX, DRX, TEM, Sortometría de N₂, TPR-H₂ y espectroscopía Raman.

Y por último, en el capítulo III se muestran los resultados de los ensayos catalíticos para los sólidos sintetizados. Se muestra el efecto que tiene la temperatura, el tiempo de reacción, el uso de diferentes soportes, el uso de diferentes solventes, la incorporación de un tercer metal, la variación de propiedades ácidas y los resultados de estabilidad del catalizador.

Capítulo I

Estado del arte

Resumen

En este capítulo se hace una breve revisión sobre la reacción de oxidación catalítica selectiva de ciclohexeno, además de destacar los principales aspectos favorables y también limitantes que se deben tener en cuenta para el estudio de esta reacción catalizada. El uso de minerales de arcilla como soporte de varios catalizadores, que muestran actividades catalíticas considerables en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, los posiciona como materiales potencialmente valiosos en la exploración de catalizadores para este tipo de reacciones, debido a sus características de porosidad, estabilidad, acidez, etc. El aprovechamiento de los minerales de arcilla de origen natural y la optimización de los parámetros de reacción, como el uso de agentes oxidantes amigables con el medio ambiente y la eliminación de solventes, se convierten en temas prioritarios para el estudio de este tipo de reacciones que son de gran importancia para la industria farmacéutica y la química fina.

1. Reacciones de oxidación catalítica.

Las reacciones de oxidación son uno de los pilares más importantes en la producción de muchos compuestos orgánicos que se han utilizado masivamente, como se observa en la **Tabla 1** donde se muestra un elevado número de productos de interés industrial obtenidos mediante reacciones de oxidación.^[1]

Tabla 1: Productos de algunas reacciones de oxidación de interés industrial.^[1]

Producto	Reactivo primario	Agente oxidante	Proceso
Ácido tereftálico	p-Xileno	O ₂	Líquido
Estireno	Benceno/Etileno	O ₂	Gas
Formaldehido	Metanol	O ₂	Gas
Fenol	Benceno/Propileno tolueno	O ₂	Líquido
Ácido acético	Etileno/n-Butano	O ₂	Líquido
Óxido de polipropileno	Propileno	O ₂	Líquido
Acrilonitrilo	Propileno	O ₂	Gas
Acetato de vinilo	Etileno	O ₂	Líquido/Gas
Acetona	Propileno	O ₂	Líquido/Gas
Ácido benzoico	Tolueno	O ₂	Líquido

La oxidación catalítica es la tecnología más utilizada para la conversión de productos de la industria química (conversión de olefinas y compuestos aromáticos a derivados comercialmente importantes). En catálisis homogénea, la oxidación en fase líquida emplea una relación, en moles, aproximadamente 50:50 entre el reactivo y el oxidante.^[1]

Como resultado de la legislación ambiental, cada vez más estricta, se está volviendo mucho más difícil llevar a cabo oxidaciones a escala industrial con oxidantes tradicionales como dicromato, permanganato, etc. Por consiguiente, hay una tendencia general hacia el desarrollo de los procesos catalíticos heterogéneos, que no generan efluentes con cantidades considerables de sales inorgánicas.^[1-2]

En la industria química tradicional, los procesos ambientalmente inaceptables han sido reemplazados con oxidaciones catalíticas mucho más limpias. La oxidación selectiva de alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos (por vía catalítica) se convirtió en uno de los procesos más atractivos para la conversión de productos derivados del petróleo a productos con valor agregado en química fina.^[2-5]

Por otra parte, en la industria de productos de química fina se involucran volúmenes mucho más pequeños en la formación de compuestos y existe menos presión para reemplazar los oxidantes tradicionales. Sin embargo, en la actualidad la industria de química fina también recibe una creciente exigencia para desarrollar procesos más limpios y eficientes. Esto no es tan sorprendente cuando se considera que, aunque los volúmenes de los compuestos de interés son significativamente menores, el número y la cantidad de subproductos indeseables son generalmente mucho más altos.^[1]

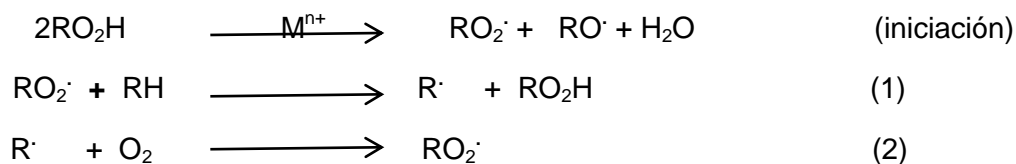
En particular, la oxidación catalizada de moléculas que presentan insaturaciones en su estructura es de gran interés para la industria química, ya que estos procesos de oxidación son bastante ineficientes. Una mayor demanda de estos productos de oxidación y el aumento de las preocupaciones ambientales, justifican la introducción de sistemas catalíticos heterogéneos (sólidos) y el ajuste de las condiciones de reacción para utilizar agentes oxidantes mucho más amigables con el medio ambiente (como oxígeno molecular peróxido de hidrógeno), conllevando además a reemplazar los solventes tradicionales que se utilizan en este tipo de procesos químicos

1.1 Clasificación de las reacciones de oxidación.

Las reacciones de oxidación se pueden clasificar según el mecanismo de reacción en tres tipos, los cuales involucran reacciones en sistemas homogéneos y heterogéneos.^[1a,b,c] reacciones de auto-oxidación por radicales libres, reacciones de oxidación por ligantes coordinados y reacciones de oxidación por transferencia catalítica de oxígeno.

1.1.1 Reacciones de auto-oxidación por radicales libres.

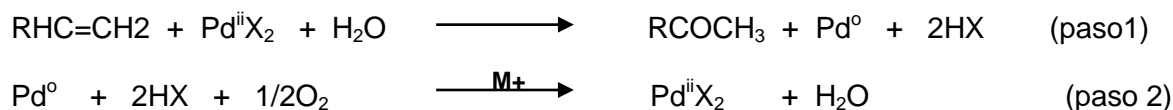
La auto-oxidación de hidrocarburos involucra una reacción en cadena desarrollada por radicales libres, como se muestra a continuación:



El paso de iniciación corresponde a una catálisis promovida por metales, en la cual se forma un iniciador de la reacción radicalaria (RO_2^{\cdot}). Uno de los mayores problemas con este tipo de reacciones es la baja quimioselectividad y regioselectividad producida por el ataque indiscriminado de los radicales. El ejemplo de esta reacción a nivel industrial es la conversión de tolueno catalizada por iones cobalto hacia la formación de ácido benzoico, p-xileno y ácido tereftálico.^[1a,b,c]

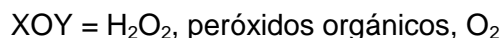
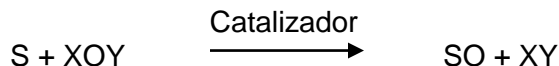
1.1.2 Oxidación de sustratos coordinados a un ión metálico.

La reacción transcurre por coordinación al ión metálico obteniéndose como productos el correspondiente sustrato oxidado y la forma reducida del ión metálico (paso 1), el cual se regenera posteriormente con un oxidante que puede ser oxígeno molecular o un dador de oxígeno (proceso de transferencia de oxígeno catalizada por un metal M^+). Ejemplo de estos procesos lo constituyen la oxidación de olefinas con catalizadores de paladio (II) y la deshidrogenación oxidativa de alcoholes. El siguiente diagrama muestra la reacción de oxidación de un doble enlace con un halogenuro de paladio como catalizador.^[1a,b,c]



1.1.3 Reacciones de transferencia catalítica de oxígeno.

La oxidación catalizada de ciclohexeno (medio heterogéneo) está enmarcada dentro del gran subgrupo de reacciones de oxidación catalítica por transferencia de oxígeno y sigue un esquema general como el que se muestra a continuación.^[1a,b,c]



En donde una molécula donadora de oxígeno XOY, en presencia del catalizador, transfiere este elemento hasta el sustrato (S); este tipo de reacciones es el más utilizado a nivel industrial.

2. La reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.

En el siguiente esquema (**Figura 1**) se muestran los productos mayoritarios de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.

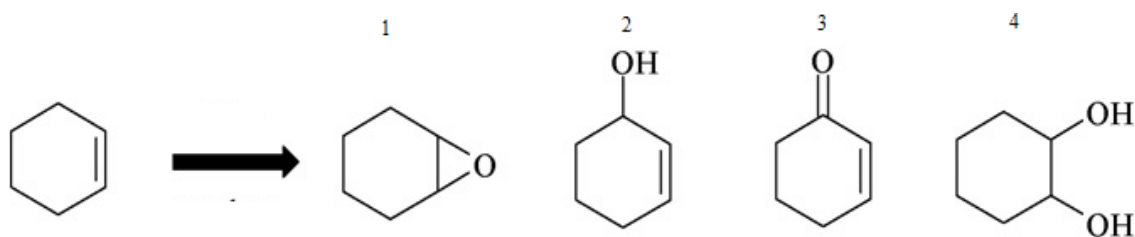


Figura 1: Productos mayoritarios de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.^[6-7](1: epóxido, 2: ciclohexenol, 3: ciclohexenona, 4: ciclohexan-diol)

El estudio de la reacción permite proponer rutas por las cuales puede darse la formación de los productos, es así como algunos autores diferencian la obtención de los productos 1 y 4 de los productos 2 y 3 dependiendo de las condiciones de reacción y en gran medida atribuibles a las propiedades de ciertos catalizadores (acidez, morfología, etc.).^[8]

La **Figura 2** muestra las posibles vías de reacción, utilizando un hidroperóxido como agente oxidante y un catalizador sólido; lo primero que sucede es la interacción del agente oxidante con el catalizador para formar un radical hidroperóxido que al estar en contacto con la molécula de ciclohexeno puede tomar dos rutas: en la vía 1 se genera un radical que formará el epóxido, conocida como la ruta del epóxido; la vía 2, conocida como oxidación alílica, conduce a la formación de los productos 2 y 3, y es atribuible en gran medida a las propiedades ácidas del catalizador.^[8] El siguiente paso (3) es la formación del ciclohexenol, como un intermediario en la formación de la ciclohexenona (4). El paso 5 muestra el proceso de eterificación que se da cuando las propiedades ácidas del catalizador son fuertes.^[8-9]

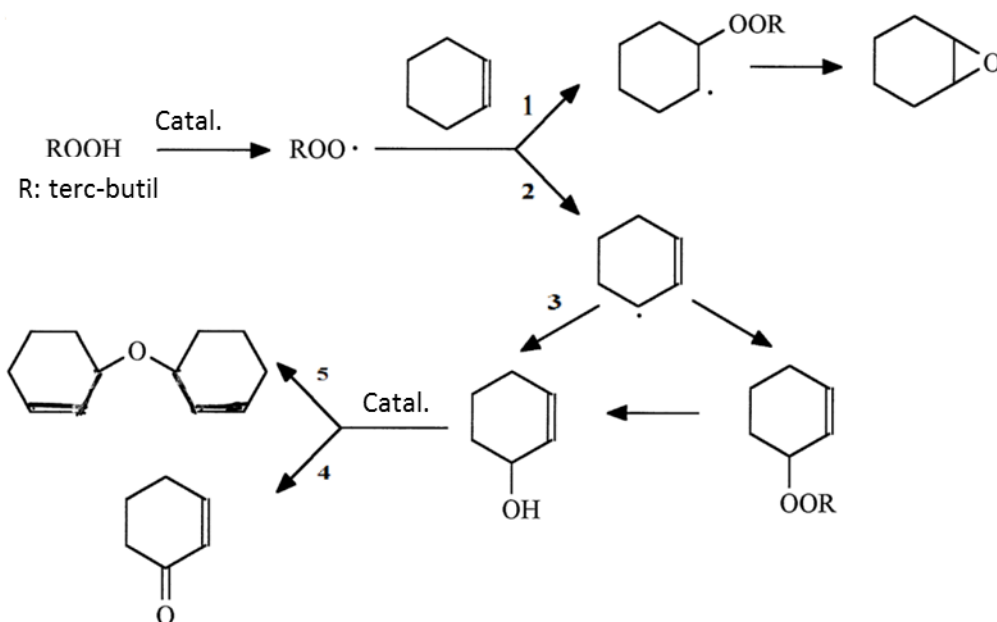


Figura 2: Esquema del proceso de obtención de los productos en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, según Farzaneh y colaboradores.^[8]

Algunos autores han propuesto la formación de intermediarios resonantes que al interactuar con un protón (H^+) forman mayoritariamente los productos de la oxidación alílica y si el intermediario resonante interactúa con otra molécula de ciclohexeno se formará mayoritariamente el epóxido, aunque también se pueden formar los productos de la oxidación alílica, como se puede observar en la **Figura 3**.

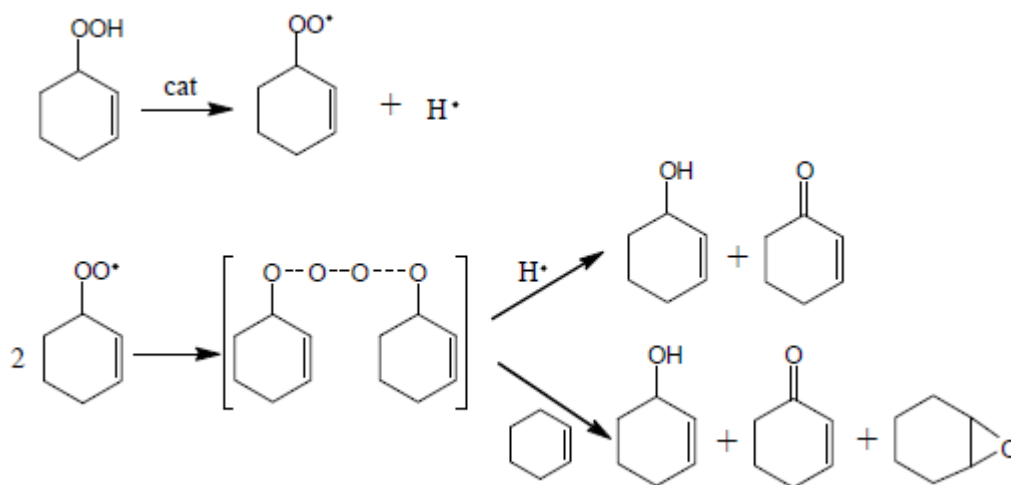


Figura 3: Ruta de reacción propuesto por Zhen y colaboradores.^[10]

2.1 Importancia de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno

La industria farmacéutica emplea el ciclohexenol y la ciclohexenona como dos productos importantes de alto valor agregado en la síntesis de análogos de la morfina, feromonas y productos naturales, aprovechando la gran reactividad de los grupos carbonilo y alcohol α,β -insaturados.^[11-12] Estos productos se obtienen preferiblemente mediante la oxidación parcial del ciclohexeno como se observa en el esquema anterior (**Figura 1**); sin embargo, esta reacción es poco selectiva a dichos productos, lo que hace que éstos se obtengan en pequeñas cantidades, con la consecuente formación de otros subproductos no deseados que se convierten en materia residual contaminante. Los principales subproductos de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno se muestran en la **Figura 4** que en su mayoría son originados por la ruptura del anillo.

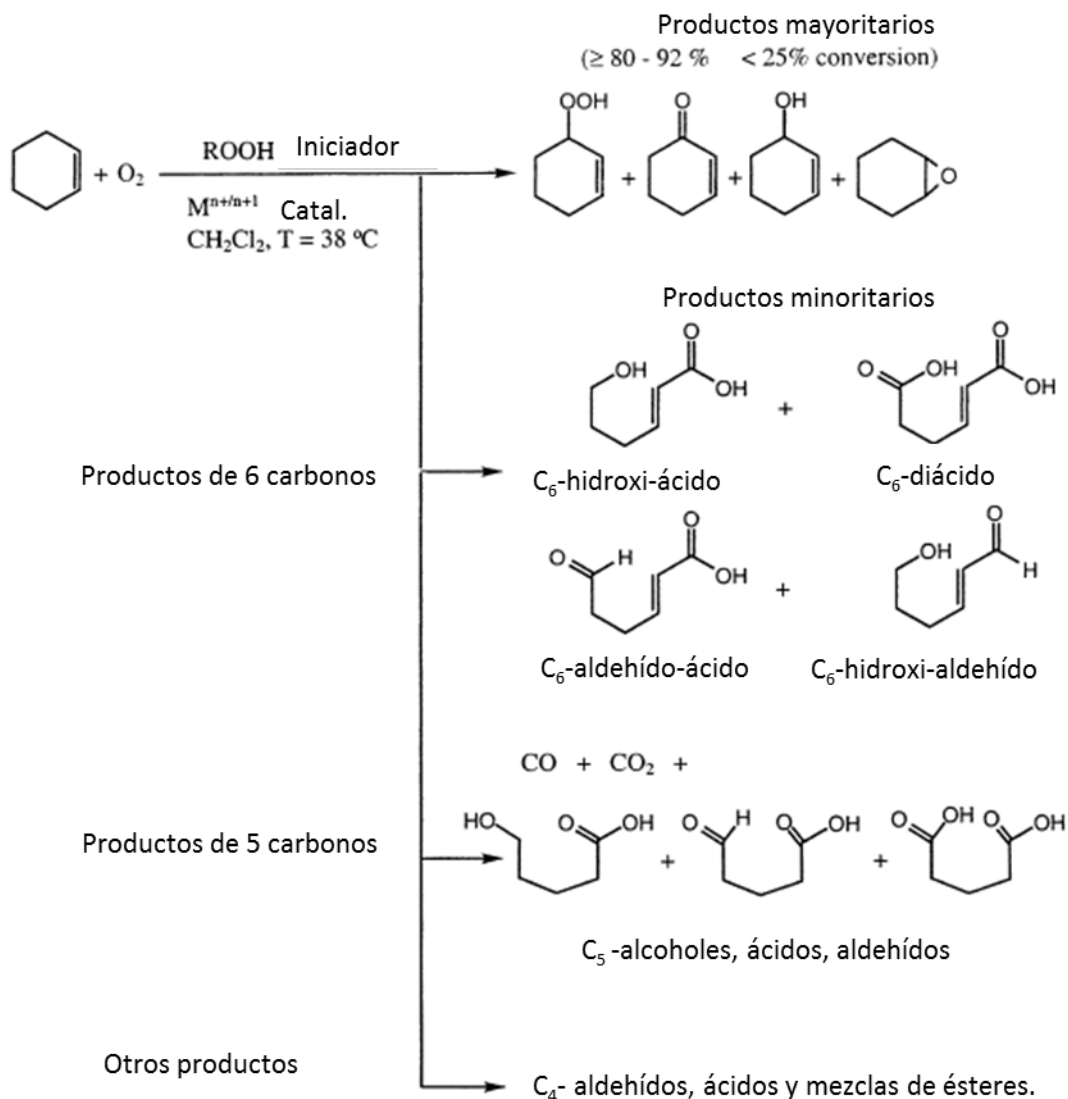


Figura 4: Principales subproductos de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.^[14]

2.2 Catalizadores utilizados en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno

La reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno ha sido estudiada mayoritariamente con catalizadores en fase homogénea; sin embargo, se presentan algunos problemas con este tipo de catalizadores, resaltándose la dificultad de separar el catalizador homogéneo de los productos de reacción, convirtiéndose éste en una fuente de contaminación del producto final y derivando en mayores costos de operación.^[13]

Dentro de la tendencia actual en la investigación de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno se ha llegado al estudio de catalizadores en fase heterogénea (sólidos), que consisten principalmente en materiales resultantes del anclaje de los catalizadores homogéneos en soportes que presentan las características adecuadas para proporcionar estabilidad y conservar su actividad en la reacción.

2.2.1 Catalizadores homogéneos

Entre los sistemas homogéneos de mayor uso se encuentran las metaloporfirinas, complejos orgánicos que presentan una alta conversión y selectividad, pero el mayor problema es la poca estabilidad y la elevada toxicidad de estos compuestos, por lo que muchos trabajos han trascendido el límite de la catálisis homogénea buscando soportar sistemas que involucran metaloporfirinas sobre arcillas, alúminas y sílices.^[9,10,15-21]

Las metaloporfirinas son bien conocidas por su capacidad de llevar a cabo una amplia gama de reacciones de oxidación en sistemas homogéneos. Se han preparado metaloporfirinas de iones de Mn, Fe, Cu, Co etc., que han mostrado una excelente conversión de hidrocarburos, entre los cuales se encuentra el ciclohexeno. Según trabajos de literatura, el orden de selectividad de estos iones metálicos para la producción de ciclohexenol y ciclohexenona es el siguiente: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$.^[15] Dentro de las principales dificultades, de las reacciones de oxidación llevadas a cabo con metaloporfirinas, se encuentra la formación de dímeros y la consecuente caída de la actividad de estos catalizadores. Por ello el mayor reto se presenta en heterogeneizar estos sistemas sin que se produzcan pérdidas en las propiedades del catalizador y sin sacrificar la pureza del producto.^[17-21]

2.2.2 Catalizadores heterogéneos

Dentro de los catalizadores heterogéneos más importantes están los sistemas que involucran oro y compuestos de elementos de tierras raras soportados sobre sistemas porosos (alúminas, sílices, zeolitas), como se ilustra en la **Tabla 2**. Recientemente se han publicado varios trabajos en los cuales se hace dopaje de sólidos con agentes que aumentan la cantidad de defectos puntuales y a su vez aumentan la reactividad del sólido, un ejemplo es el uso de catalizadores de oro soportado sobre óxidos de manganeso dopados con lantano, en donde se demuestra que la conversión de ciclohexeno aumenta considerablemente,^[10,22-23] pero debido al alto costo que involucra utilizar metales preciosos, recientemente se ha enfocado la investigación hacia la obtención de sistemas basados en óxidos de metales de transición como el manganeso, hierro, cobalto, titanio etc.^[24-26]

Tabla 2: Catalizadores heterogéneos usados en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.

Catalizador	Condiciones	Δ	◇	□	○	Referencia
Au/HNTs (0,80%)	0,20 g de cat.; 80 °C; 0,4 MPa de O ₂ ; 12 h de reacción.	29,5	35,5	49,0	3,5	[10]
Au/La-OMS (Au: 0,75%; La: 0,24%)	0,20 g de cat.; 80 °C; 0,4 MPa de O ₂ ; 24 h de reacción.	48,0	40,3	44,0	2,5	[22]
[Mn(salpnMe ₂)] /Al ₂ O ₃	1,0 g de cat. 25 ml de CH ₂ Cl ₂ ; 10 mmol de Ciclohexeno, 16 mmol de TBHP; 8 h.	78,4	16,5	77,2	-	[38]
[Mn(haacac)]/ Al ₂ O ₃	1,0 g de cat. 25 ml de CH ₂ Cl ₂ ; 10 mmol de Ciclohexeno, 16 mmol de TBHP; 8 h.	76,8	16,6	74,5	-	[37]

Δ: conversión; ◇: selectividad al ciclohexenol; □: selectividad a la ciclohexenona; ○: selectividad al epóxido.

HNTs: nanotubos de haloisita; OMS: tamiz molecular de óxido de manganeso; salpnMe₂: N,N'-bis(salicilideno)-2,2- dimetilpropano-1,3-diamina; haacac: 2-(hydroxianil)-acetilacetona

Existe una gran cantidad de complejos orgánicos (metaloporfirinas, bases de Shiff, salofenos, etc.) que han sido soportados sobre distintos materiales como arcillas, alúminas, sílices y materiales laminares (**Tabla 2**), destacándose las distintas propiedades conferidas por el soporte, entre las que se pueden mencionar la mayor estabilidad y la capacidad de poder separar y reutilizar el catalizador. Diferentes metales han sido utilizados para la síntesis de estos complejos y su posterior inmovilización, sobresaliendo el Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr²⁺, entre otros. [27-50]

2.2.3 Minerales de arcilla como soportes en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno

Los materiales formados por complejos metálicos fijos en el espacio interlamilar de minerales de arcillas tipo esmectita o soportados sobre caolinitas, son prometedores como catalizadores selectivos. En este sentido, se han intercalado y anclado porfirinas de cobalto y de cobre sobre montmorillonitas, caolinitas y haloisitas para ser usadas como catalizador en la conversión de ciclohexeno, observándose buenos resultados.^[4,10,20,27]

La fijación de porfirinas en minerales de arcilla se ha realizado debido a la necesidad de evitar la dimerización y la oxidación de los anillos de las metaloporfirinas, que conducen a la desactivación del catalizador; sin embargo, cuando la oxidación se desarrolla usando catalizadores inmovilizados, la actividad disminuye debido a la restricción de los grados de libertad de los complejos o a los requerimientos difusionales de los reactivos para acceder a los sitios activos.^[27]

La inmovilización de metalocomplejos en minerales de arcilla tipo haloisita (que tienen la capacidad de formar nanotubos de manera natural) se puede realizar tanto en el interior como en el exterior de los tubos. Este proceso puede prevenir la agregación molecular y reacciones de autodestrucción de los sitios activos, que son observadas con frecuencia en la catálisis homogénea. Los nanotubos de haloisita, que tienen un diámetro apropiado, permiten la entrada de moléculas con tamaño específico, lo que proporciona selectividad al catalizador.^[20]

La inmovilización de complejos orgánicos en diferentes soportes tiene ciertas ventajas; sin embargo, la poca estabilidad de los ligantes del sitio activo, que ocasiona la pérdida de actividad por la desactivación de los catalizadores, conlleva a la búsqueda de otras alternativas como la utilización de metales como el oro y el platino u óxidos metálicos como los de cobre, cobalto y manganeso,^[10,18,22] cuya facilidad en la síntesis, y dado que no presentan fenómenos de dimerización o autodestrucción, los hace llamativos a la hora de seleccionar la fase activa. El uso de metales preciosos, como el oro, en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno ha sido estudiado utilizando varios tipos de soportes, entre ellos un mineral de arcilla tipo haloisita, observándose buenos resultados en la conversión de ciclohexeno y en la selectividad hacia los compuestos de oxidación parcial vía alílica.^[10,22-23]

2.3 Condiciones de reacción para la oxidación selectiva de ciclohexeno

La elección de un proceso basándose únicamente en la cantidad de subproductos generados es, obviamente, una gran simplificación. No sólo hay que tener en cuenta la cantidad de los productos deseados, sino la naturaleza y toxicidad de los subproductos no deseados ya que, además de las normas sobre vertimientos de efluentes y residuos sólidos, las regulaciones en lo que respecta a la seguridad hacen que el transporte, almacenamiento y uso de reactivos químicos peligrosos y/o tóxicos sea muy restringido en países desarrollados. De esta forma, reactivos como fosfógeno, dimetil sulfato, azida

sódica, fluoruro de hidrógeno, ácido peracético e incluso cloro y bromo deberán ser sustituidos, en un futuro, por otras alternativas (por ejemplo, sólidos ácidos en lugar de fluoruro de hidrógeno).

Uno de los principales problemas de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno es el uso de diversos agentes oxidantes como terc-butilhidroperóxido, yodosilbenceno y peróxido de hidrogeno, entre otros,^[16,18,26,30,35,37,38] que en muchos casos son difíciles de manejar y generan residuos peligrosos con impacto desfavorable sobre el ambiente (excepto en el caso del peróxido de hidrógeno). Con el objeto de aportar opciones que contribuyan al mejoramiento de las condiciones de reacción y dentro del contexto de la química verde, se plantea la posibilidad de hacer uso del oxígeno molecular, como lo recomiendan algunos autores, pero la desventaja de usar este agente oxidante es la baja conversión observada con respecto a las otras moléculas oxidantes.^[10,13]

Por otro lado, los sistemas catalíticos que utilizan oxígeno como agente oxidante presentan tres ventajas importantes:

- 1)-Facilidad para separar el catalizador después de la reacción.
- 2)-Menor consumo de energía.
- 3)-Mayor estabilidad en la reacción irreversible de más productos de oxidación.

El uso de H_2O_2 es mucho más aceptable para el medio ambiente ya que el único subproducto es agua, pero el costo relativamente alto del H_2O_2 y su adición necesariamente en medio acuoso afecta su amplia aplicación en la oxidación catalítica de ciclohexeno.

Del mismo modo, disolventes orgánicos como éter, benceno o compuestos clorados deberán ser eliminados o sustituidos por otros más inocuos. En este caso la mejor opción es no utilizar disolvente, con el subsiguiente ahorro que implica la disminución del volumen del reactor, sin embargo, si realmente es necesaria la presencia de un disolvente, es preferible que éste sea agua. Esto obliga a desarrollar catalizadores eficaces para reacciones que ocurren en un sistema bifásico agua/solvente orgánico o procesos bio-catalíticos en medio acuoso.

En este sentido, un problema adicional asociado a la reacción es el medio en el que ésta se lleva a cabo. En medios acuosos las conversiones son demasiado bajas (del orden de 5%) y para obtener conversiones elevadas es necesario hacer uso de solventes orgánicos como diclorometano y acetonitrilo, los cuales son tóxicos y tienen impacto negativo sobre el ambiente. Por estas razones se ha trabajado en sistemas libres de solvente conservando valores importantes de conversión.^[10,22,23,33]

3. Estudio de la Fase activa de cobalto y cobre en reacciones de oxidación.

El estudio de metales de transición en los procesos de oxidación catalítica es fundamental para el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor eficiencia en dichos procesos. Los catalizadores basados en sistemas que involucran óxidos de Co y de Cu

son de mucha importancia en reacciones de oxidación-reducción (redox). Se ha demostrado que el uso de catalizadores sintetizados con fases activas de óxidos mixtos de Co y Cu presenta un efecto cooperativo en reacciones de oxidación catalítica.^[51]

Los óxidos de cobalto y cobre pueden formar una solución sólida con estructura tipo espinela en la que los iones Cu^{2+} pueden sustituir isomórficamente a los iones Co^{2+} para formar de esta manera un cobaltato de cobre, cuya fórmula molecular es CuCo_2O_4 lo que se ha evidenciado por medio de técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).^[52-53]

4. Minerales de arcilla

El grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) ha estudiado las propiedades y el uso de múltiples minerales de arcilla, preferiblemente de origen colombiano, como catalizadores para diferentes reacciones, destacándose los procesos de oxidación total o parcial de moléculas orgánicas.^[54-58] Estos sólidos laminares son una familia de materiales inorgánicos, naturales o sintéticos, compuestos por organizaciones de láminas simples o múltiples formadas por átomos en coordinaciones tetraédricas y/o octaédricas que pueden estar eléctricamente neutras o cargadas. La composición química y estructural ha sido ampliamente estudiada y documentada en literatura.^[59-62]

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta, del griego “argos” o “argilos” que significa blanco, debido al color del material mayoritariamente empleado en cerámica. Las arcillas han sido conocidas y utilizadas por los humanos desde la antigüedad. De hecho, las arcillas han sido involucradas en la síntesis prebiótica de las biomoléculas y en los orígenes de la vida en la tierra. Las arcillas no son tóxicas y pueden ser utilizadas como agentes importantes en la remoción de contaminantes.^[63]

El uso de las arcillas a nivel industrial y sus múltiples aplicaciones van desde la elaboración de cemento hasta la construcción de carreteras, rellenos y construcción de presas. Sus principales propiedades permiten su uso como adsorbentes, en la preparación de fungicidas e insecticidas, en cosmética y farmacia, en pinturas, entre muchos otros.^[10,64] Como catalizadores, han mostrado un buen desempeño teniendo aplicación en variadas reacciones como isomerización, oxidación y craqueo de hidrocarburos.^[65-68]

El término arcilla puede definirse como la fracción del suelo con tamaño de agregado inferior a $2\ \mu\text{m}$, producto de procesos de meteorización de rocas, constituida principalmente por aluminosilicatos laminares (minerales propios de la arcilla) y componentes accesorios como óxidos, oxihidróxidos, cuarzo, feldespato y orgánicos. Por mineral de arcilla se reconoce esencialmente a los aluminosilicatos hidratados cristalinos, algunos con sustitución parcial o total del aluminio por magnesio o hierro y que incluyen como constituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos. Los minerales de arcilla se clasifican en grupos definidos, según su estructura en minerales 2:1 (pirofilita, talco, esmectitas, vermiculitas y micas, entre otras) y 1:1 (caolinita, haloisita, serpentina).^[69]

Los conceptos generales sobre la estructura de los minerales arcillosos se desarrollaron durante los años 30 y 40. De acuerdo con estos conceptos, los minerales arcillosos están compuestos por láminas de unidades SiO_4 tetraédricas y AlO_6 octaédricas, como se observa en la **Figura 5**.^[70]

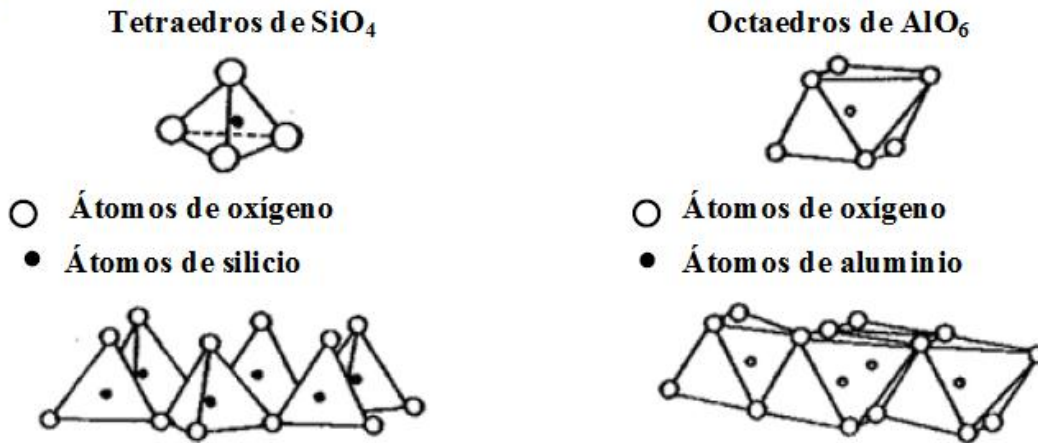


Figura 5: Unidades estructurales de los minerales de arcilla.^[70]

Los minerales arcillosos están organizados estructuralmente por apilamiento de planos compuestos por hojas de tetraedros tipo $(\text{SiO}_4)^{4-}$, en los cuales el catión principal (silicio) puede estar sustituido parcialmente por Al^{3+} o Fe^{3+} , y hojas de octaedros constituidos usualmente por Al^{3+} , Fe^{2+} o Mg^{2+} , aniones O^{2-} y grupos OH. La forma como se organizan estos planos es la base de la clasificación más conocida de los minerales de arcilla ya antes mencionada (tipo 1:1 o 2:1). **La Figura 6** muestra el esquema para un mineral de arcilla tipo 2:1.

Las arcillas pueden presentar propiedades ácidas: acidez Brönsted y Lewis; los sitios ácidos Lewis se originan principalmente por el aluminio que ha sustituido al Si en las capas tetraédricas y que puede aceptar pares de electrones, y los sitios Brönsted (H^+), se asocian a la presencia de protones que compensan la carga negativa de los aluminios en posiciones tetraédricas que pueden estar presentes en las láminas de silicato y a los grupos hidroxilo (OH) de la superficie y de las aristas de la estructura.

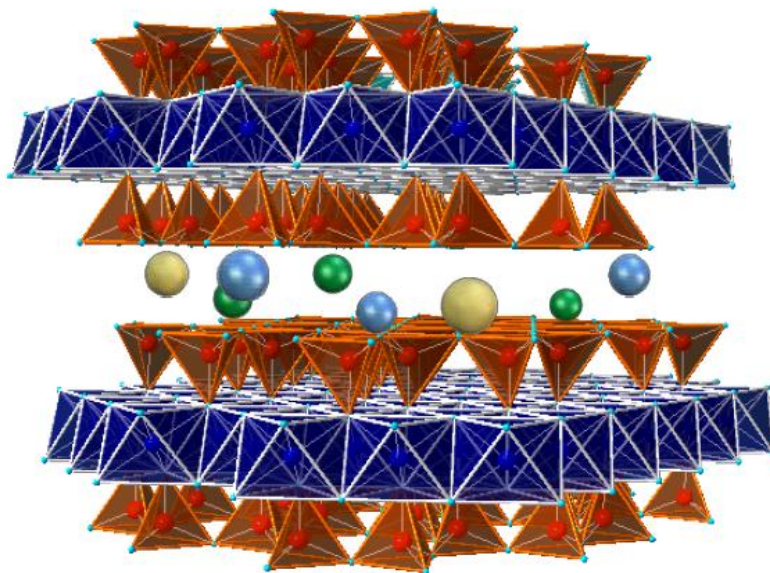


Figura 6. Representación de la estructura de un mineral de arcilla tipo 2:1.^[71]

4.1 Minerales de arcilla tipo caolín (1:1)

En los minerales 1:1, **Figura 7**, (caolinita dioctaédrica y serpentina trioctaédrica) cada lámina está espaciada alrededor de 0,7 nm. La superficie de una capa está formada completamente por átomos de oxígeno y grupos OH que pertenecen a la capa tetraédrica (SiO_4), mientras que la superficie de la otra capa está compuesta de oxígenos que pertenecen a la capa octaédrica (AlO_6).^[72]

Los minerales arcillosos del tipo caolín consisten en estructuras laminares 1:1 dioctaédricas con una composición general de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Éste grupo está compuesto por la caolinita, la nacrita, y la haloisita. La haloisita es un polimorfo hidratado de la caolinita con láminas curvadas y un espaciado basal de 1 nm, que decrece a 0,7 nm con la deshidratación. Los minerales del grupo de la caolinita se caracterizan por una predominancia de Al^{3+} en los sitios octaédricos, aunque pueden ocurrir sustituciones isomórficas del ión aluminio (III) por Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} y V^{3+} .^[72]

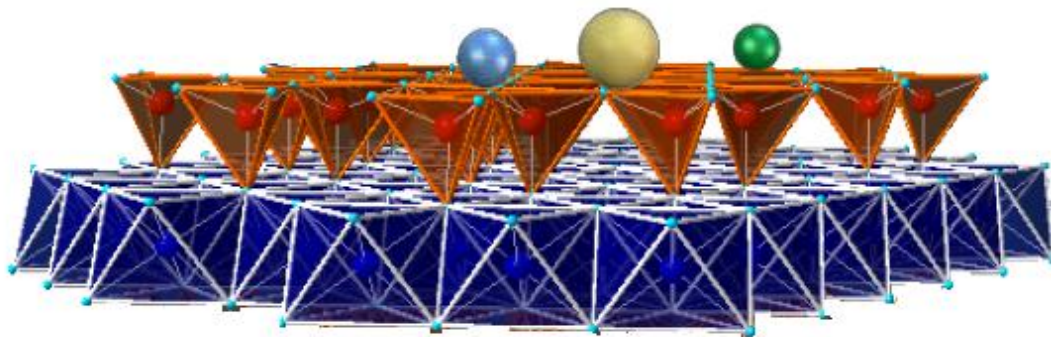


Figura 7. Representación de la estructura de un mineral de arcilla tipo 1:1.^[71]

4.1.1 Minerales de arcilla tipo Haloisita

La haloisita puede ser considerada como una fase hidratada de la caolinita. Resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX) muestran que en el espaciado interlaminar se encuentran ubicadas moléculas de agua, dando una fórmula general de $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El agua en la interlámina de la haloisita hidratada puede ser fácilmente removida. La forma deshidratada resulta con un espaciado basal cercano a 0,72 nm (7,2 Å), la cual es referida como meta-haloisita. Las partículas de haloisita pueden adoptar diferentes morfologías como esferas, tubos, placas o listones. La forma tubular alargada tiene una cavidad en lugar de una estructura de planos apilados. La mayoría de las veces, la forma tubular alargada está relativamente bien cristalizada.^[72-74]

Se ha demostrado que la deshidratación de la haloisita ocurre entre 70-100 °C y la destrucción de la estructura se presenta aproximadamente a 500 °C.^[72-73] La haloisita nanotubular puede variar de una región a otra; sin embargo, todas son muy pequeñas con una relación típica de menos de 3,0 μm de largo x 0,3 μm de diámetro exterior, aunque en algunas muestras se pueden encontrar túbulos de hasta 20 μm. Debido a un desajuste en la alineación de la capa tetraédrica de sílice unida a la capa octaédrica de alúmina, la lámina es curvada en forma cilíndrica.^[76] Las caras interior y exterior de las paredes del túbulo llevan normalmente una carga negativa neta, que funciona como un anión polivalente, mientras que sus bordes son anfóteros con cargas negativas a pH alto y cargas positivas a pH bajo. Esta forma inusual de distribución de estructura y carga favorece la fijación borde-cara en suspensión acuosa a pH por debajo de 6 y facilita la unión en particular de los cationes sobre las caras del mineral.^[74]

Los nanotubos de haloisita (HNTs), **Figura 8**, poseen estructura con hueco nanotubular en el intervalo sub-micrométrico y superficie específica importante. Sus propiedades físicas y químicas derivadas de su conformación estructural generan oportunidades para aplicaciones en campos como la electrónica, la catálisis, materiales biológicos y sistemas funcionales.^[77-80]

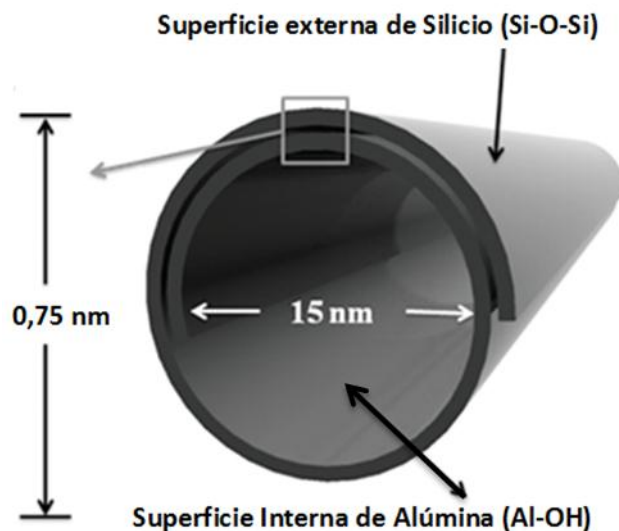


Figura 8. Representación de un nanotubo de haloisita.^[78]

5. Conclusiones e Hipótesis.

Sobre las bases de la discusión anterior, podemos concluir que el estudio de las reacciones de oxidación catalítica se constituye en un campo valioso para el aporte de nuevo conocimiento que permita mejorar los procesos en la industria química, más específicamente en el campo de la química fina. El estudio de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno es de gran importancia, porque permite obtener compuestos de interés industrial; además, el estudio de las condiciones de reacción (solvente, agente oxidante, etc.) es uno de los pasos claves para que este tipo de reacciones se den dentro de los términos de la química verde y la protección del medio ambiente.

Una gran cantidad de catalizadores se han usado para la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, dentro de los que se destacan las metaloporfirinas de metales de transición ancladas a sólidos porosos, como la alúmina y la sílice; sin embargo, la dificultad en la síntesis y los posteriores procesos de desactivación de estos catalizadores hacen que se busquen catalizadores de fácil obtención con buenas conversiones y selectividades.

El estudio de fases activas diferentes a los complejos con ligantes orgánicos, para la oxidación selectiva de ciclohexeno se convierte en un tema que toma fuerza en el campo de la química industrial. Además, Encontrar alternativas para reemplazar eficientemente los catalizadores a base de metales preciosos es una prioridad en la actualidad, por lo que el estudio de sistemas como el óxido mixto de Co y Cu, que ha mostrado ser eficiente en reacciones de oxidación catalítica, es de gran importancia.

A partir de la información en literatura podemos concluir que los minerales de arcilla, y en especial los del tipo haloisita, son materiales promisorios como soportes catalíticos para

diferentes reacciones químicas ya que no generan ningún tipo de contaminación y aportan diferentes características como área superficial importante, estabilidad térmica, acidez controlada y la capacidad de formar nanotubos que mejoran los procesos difusionales.

Por estas razones en este trabajo se planteó la siguiente hipótesis de trabajo: La haloisita al poder exponer tanto la cara de alúmina como la de sílice aportará al sistema catalítico las propiedades (estabilidad estructural, propiedades texturales, sitios de anclaje etc.) de estos dos materiales, que se utilizan comúnmente por separado, en un mismo sistema; lo que conducirá junto a la fase metálica (óxido mixto de Co-Cu) a mejores conversiones y selectividades en la oxidación selectiva de ciclohexeno hacia ciclohexenona y ciclohexenol.

El principal objetivo de este trabajo es desarrollar catalizadores de óxidos de metales de transición soportados sobre haloisita, con actividad catalítica en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.

Igualmente se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Preparar catalizadores de óxidos de Co, Cu y Co-Cu soportados sobre una haloisita de origen colombiano.
- Evaluar la actividad catalítica de los sólidos sintetizados en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno a ciclohexenol y ciclohexenona.
- Caracterizar química y estructuralmente los sólidos sintetizados.
- Estudiar morfológica y texturalmente los sólidos sintetizados.
- Evaluar el tamaño de partícula de los óxidos metálicos formados en los catalizadores obtenidos.

Capítulo II

Síntesis y caracterización de los catalizadores

Resumen

Este capítulo presenta la síntesis y caracterización de catalizadores de óxidos de Co, de Cu y de Co-Cu soportados sobre haloisita. Los catalizadores fueron sintetizados por medio de impregnación húmeda de nitratos de Co y/o Cu sobre un mineral de arcilla tipo haloisita, además se sintetizó un sólido de oro soportado sobre haloisita (sólido de referencia). Los catalizadores fueron caracterizados por medio de diferentes técnicas (FRX, DRX, TEM, Sortimetría de N₂, TPR-H₂ y espectroscopía Raman) para obtener información que permitiera observar las propiedades influyentes en el proceso catalítico. El análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX) reveló la incorporación de cobalto y/o cobre en los catalizadores sintetizados, la difracción de rayos X (DRX) verificó las fases presentes de óxidos de cobalto y/o cobre (CuO monoclinico y Co₃O₄ tipo espinela), la microscopía electrónica de transmisión confirmó la presencia de nanotubos del mineral tanto en el soporte como en los catalizadores finales. Las propiedades texturales, determinadas por sortimetría de nitrógeno, muestran sólidos mesoporosos con áreas superficiales específicas que van desde los 20 m²/g hasta los 40 m²/g; además el análisis de reducción a temperatura programada mostró que la incorporación simultánea de especies de cobalto y cobre en el catalizador disminuye la temperatura de reducción y la espectroscopía Raman confirmó la presencia de la espinela de cobalto.

1. Síntesis de los catalizadores

1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores fueron: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98% de pureza), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98% de pureza), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99% de pureza), además se utilizó un mineral de arcilla tipo haloisita, como soporte, proveniente de una mina con explotación comercial ubicada en la localidad de Mondoñedo, en el departamento de Cundinamarca (Colombia), a las afueras de la ciudad de Bogotá.

1.2. Impregnación húmeda

Los métodos de impregnación pueden clasificarse según varios aspectos: estado del soporte, uso de diversos solutos y las interacciones que pueden presentarse entre el soporte y el precursor catalítico.^[81] En la impregnación húmeda, conocida también como difusional, el soporte es saturado con un solvente (el volumen de la solución impregnante es mayor que el volumen de poros del soporte) y el soluto es transferido dentro del soporte solo por efectos difusionales.^[82-85]

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación húmeda, como se muestra en la **Figura 9**. Se utilizó la haloisita como soporte catalítico, previa trituración y tamizado (malla N° 100 ASTM), sin ninguna modificación química, y empleando cantidades calculadas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron tres grupos de catalizadores: Co/haloisita, Cu/ haloisita y Co-Cu/haloisita (**Tabla 3**). Este método de síntesis se escogió por la sencillez con la que se pueden obtener los catalizadores finales, sin la necesidad de preparar complejos del metal que, aunque pueden mejorar las propiedades de dispersión y distribución, aumentan los pasos de síntesis y dificultan su posible escalado a una prueba industrial.

Tabla 3. Nominación de los catalizadores sintetizados (H: haloisita).

Sólidos	Impregnación Húmeda	Precipitación-Deposición
Cu/H (1%), (5%), (10%) y (20%).	X	
Co/H (1%), (5%), (10%) y (20%).	X	
Co-Cu/H (1%), (5%), (10%) y (20%).	X	
Au/H (1%)	X	
Au/H (1%)		X

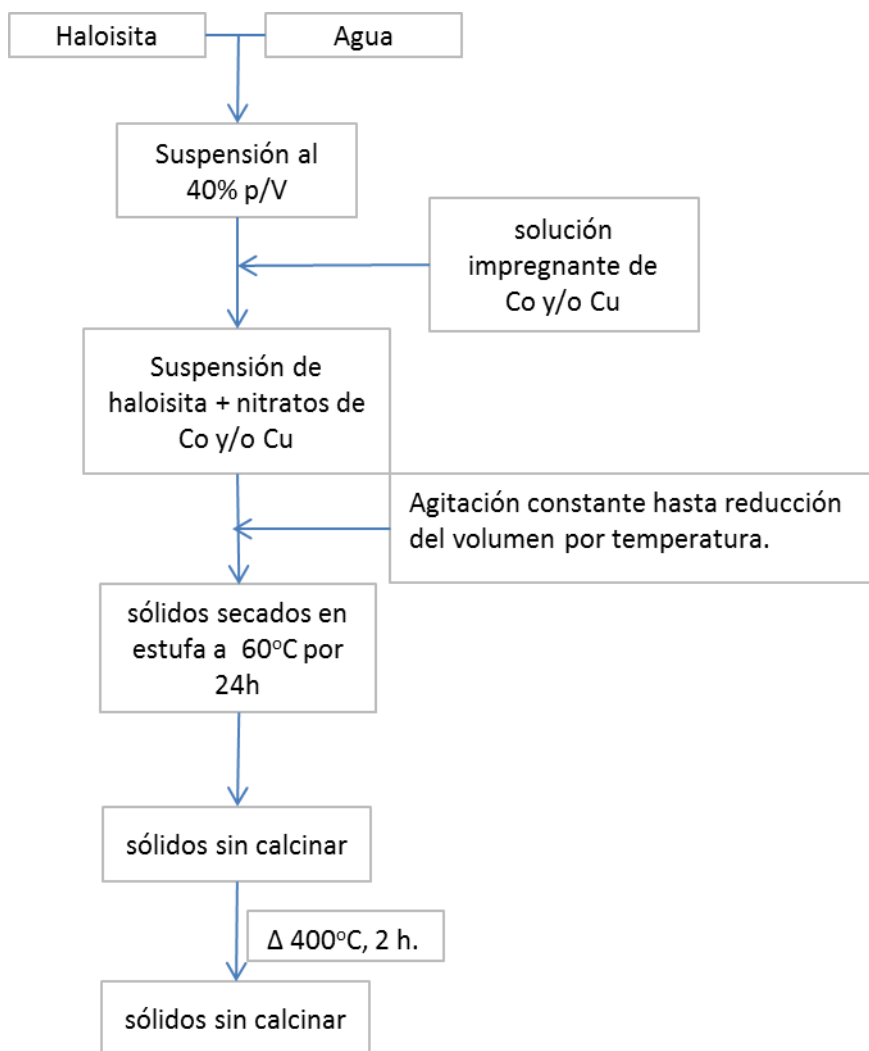


Figura 9. Esquema de la síntesis de los catalizadores por medio de la impregnación húmeda.

La selección preliminar de las condiciones establecidas para la preparación de los catalizadores está basada en resultados obtenidos en trabajos previos del grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA).^[86] La carga de metal total corresponde a valores de 1, 5, 10 y 20% en peso del catalizador final y una relación molar entre los iones metálicos de 1:1 para los sistemas mixtos de Co/Cu (**Tabla 3**). La temperatura de secado fue de 60 °C por 24 horas y la de calcinación fue de 400 °C por 2 horas.

1.3. Precipitación-deposición

Por otra parte, se sintetizaron dos catalizadores de oro como referencia; uno mediante impregnación húmeda para comparar directamente los sólidos sintetizados y otro vía precipitación-deposición como se recomienda en la literatura, ya que este método de síntesis permite un mejor control del tamaño de partícula, lo cual afecta substancialmente la actividad catalítica del oro.^[10]

Para llevar a cabo el método de precipitación deposición se preparó una solución acuosa de oro (Au^{3+}) a partir de ácido cloroáurico trihidratado, luego esta solución se adicionó a una suspensión acuosa del mineral de arcilla (40% p/v) y se dejó en agitación por dos horas, más tarde se adicionó (gota a gota) una solución de hidróxido de amonio (0,01M) a la suspensión hasta llevar el pH a 10,0 luego se filtró el sólido y se lavó hasta fin de cloruros, finalmente se secó a 60°C por 24 horas y se calcinó a 400°C por 2 horas.^[87]

2. Caracterización de los catalizadores

Con el propósito de obtener información acerca de la composición, la estructura y otras características, se emplearon diversas técnicas de caracterización.

2.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La técnica de fluorescencia de rayos X se fundamenta en la excitación de los átomos de los elementos que constituyen la muestra, de tal manera que algunos electrones abandonan orbitales originales y éstos posteriormente son ocupados por otros, emitiéndose fotones con energía característica para cada elemento. La concentración de cada elemento se determina a partir de la intensidad de la radiación asociada a cada transición electrónica.^[88]

El análisis químico de los óxidos mixtos de Cu/H, Co/H y Co-Cu/H se realizó por fluorescencia de rayos X (XRF) empleando un equipo Philips MagiX Pro PW-2440 equipado con un tubo de rodio y a una potencia máxima de 4 kW.

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto dé lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de los rayos sea un múltiplo de la longitud de onda (λ). Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición de Bragg, $\text{sen } \theta = n \lambda / 2d$, y la interferencia es constructiva se obtendrá una señal.^[89] La información que principalmente puede obtenerse de un difractograma en polvo es el espaciado interplanar (d), dimensiones de la celda, tipo de red, intensidad relativa de las señales, identificación

cualitativa de los compuestos cristalinos y determinación del tamaño de cristal a partir del ancho de ciertas señales de difracción.^[90]

En esta investigación el análisis por difracción de rayos X (DRX) fue llevado a cabo en un difractómetro X-Pert Pro MPD PANalytical equipado con ánodo de cobre (radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). La velocidad barrido empleada fue de $10^\circ/\text{min}$ y el tamaño de paso de $0,02^\circ$.

2.3 Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona información morfológica, química y estructural de gran importancia en la caracterización de los sólidos. Muchos trabajos de literatura proporcionan los fundamentos y aplicaciones de esta técnica de caracterización en el estudio morfológico y estructural de nanopartículas, partículas soportadas, películas delgadas y sólidos en general.^[91-92]

Las micrografías electrónicas de transmisión (TEM) fueron obtenidas a 200 keV y temperatura ambiente, empleando un microscopio electrónico digital de transmisión FEI modelo TECNAI 20 Twin – angio 200 kV. Previo al análisis las muestras del mineral fueron suspendidas en etanol por medio de tratamiento con ultrasonido; las partículas suspendidas fueron depositadas sobre una rejilla de cobre y secadas a temperatura ambiente.

2.4 Sortimetría de nitrógeno

El análisis textural de un sólido comprende el estudio de las características de su porosidad (volúmenes de poro y tamaños de poro) y área superficial. La técnica de fisiadsorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poro en catalizadores. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre el volumen de las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se recoge en una isoterma de adsorción. La mayoría de las isotermas que se encuentran en los sólidos pertenecen a uno de los cinco tipos denominados I a V en la clasificación original de Brunauer, o al tipo VI, añadido por la *IUPAC*. La forma de cada isoterma está relacionada con diferencias en la energía de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, y con la porosidad del material.^[93-94]

Los análisis de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de todos los sólidos se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Para la determinación del área superficial se empleó el modelo BET, el volumen total de poros se calculó según el método de Gurvitch y la distribución de tamaños de poros según el método BJH.

2.5 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar la reducción de un sólido con hidrógeno en condiciones controladas de temperatura. Esta técnica permite conocer la reducibilidad del catalizador y se considera de gran importancia cuando los materiales están constituidos por sitios activos formados por óxidos metálicos o que contienen iones metálicos.^[95]

Los perfiles de TPR-H₂ se tomaron en un equipo Chembet 300 (Quantachrome), con un detector de conductividad térmica (TCD). Se empleó hidrógeno (99.995 % de pureza) como gas reductor y argón (99.998 % de pureza) como gas de purga y de arrastre. Todas las muestras (tamizadas en malla 100-ASTM) fueron previamente desgasificadas a 400 °C durante 1 h en flujo de Ar. Cada análisis se desarrolló con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto, mezcla de H₂/Ar 10 % v/v (3,1 μmol H₂/cm³) y velocidad de flujo de 0,38 mLs⁻¹.

2.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica complementaria a la infrarroja, la cual puede revelar información útil sobre la estructura de los materiales. En la espectroscopia infrarroja se emplea la radiación de una región del espectro electromagnético entre los 400 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹.^[70] En la espectroscopia Raman, el material se irradia con un láser de luz monocromática visible o del infrarrojo cercano, lo que ocasiona que los niveles energéticos vibracionales de una molécula pasen a un estado de alta energía de corta duración que, luego para regresar al estado de menor energía requiere la emisión de un fotón. Normalmente, el fotón tiene una frecuencia más baja que la luz del láser (scattering de Stokes), y la diferencia entre la frecuencia del láser y la del fotón dispersado se denomina desplazamiento Raman.^[70] El desplazamiento Raman es el equivalente a la frecuencia de la banda fundamental de absorción en IR. A pesar que ambas técnicas se basan en las vibraciones moleculares no proporcionan exactamente la misma información, mientras que la espectroscopia IR detecta las vibraciones durante cambios en el momento dipolar eléctrico, la espectroscopia Raman se basa en la detección de las vibraciones generadas por cambios en la polarizabilidad eléctrica.^[70]

Los espectros Raman se registraron en un microscopio de dispersión Horiba JobinYvonLabRam HR800 con un láser verde de He-Ne con 20 mW (532,1 nm), sin filtro y con una rejilla de 600 g mm⁻¹. El microscopio utiliza un objetivo de 50 x con una apertura confocal de 1000 μm.

3. Resultados y Discusión

3.1 Características del soporte.

El análisis por difracción de rayos X (**Figura 10A**) muestra las señales típicas para un mineral de arcilla tipo 1:1 (espaciados d : 7,31Å, 4,44Å, 3,62Å). Siguiendo la metodología propuesta por Thorez,^[96] se realizó un tratamiento con etilenglicol, observándose que la señal correspondiente al $d_{(001)}$, 7,31Å, no presentó ningún desplazamiento, lo que demuestra que no existe una modificación en el espaciado basal, característico de los minerales de arcilla tipo 1:1. La calcinación de la arcilla a 500 °C por 2 horas conlleva a la desaparición de las señales típicas de este mineral, como consecuencia de la destrucción de la estructura del mineral de arcilla, lo que también es una característica que confirma que el mineral de arcilla es tipo 1:1.

En la **Figura 10B** se puede observar que, para el material en estudio aparecen cuatro señales claras: una señal de baja intensidad cercana a 530 °C, que puede ser asignada a la reducción de óxidos de hierro superficiales que son de fácil acceso (hematita – magnetita; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$). Se observa una zona de mayor complejidad, en donde se distinguen dos señales claras muy intensas alrededor de 608 °C y 660 °C que pueden ser asignadas principalmente a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} estructural,^[97-98] aunque la reducción de especies de Ti también pueden ocurrir hacia 610 °C. Estas dos señales se asocian a la reducción del Fe^{3+} menos accesible, localizado principalmente en las capas octaédricas de la arcilla, y ya que se trata de un material con conformación cilíndrica, no toda la capa octaédrica se encuentra en las mismas condiciones de exposición al hidrógeno, por lo que el Fe^{3+} de las capas más externas se reducirá a menor temperatura que el de las capas más internas. Finalmente, otra señal cercana a 805 °C puede ser el resultado de la reducción del Fe^{2+} a Fe^0 .^[98]

Las micrografías obtenidas por SEM a diferentes aumentos (**Figura 10C**) mostraron agregados entre 5 y 30 μm , con morfología variada y superficie con apariencia muy rugosa a causa de la conformación similar a “fibras amontonadas” que probablemente son consecuencia de la posible agrupación de los nanotubos de haloisita. Se puede afirmar que la morfología de los agregados de haloisita no es homogénea y que los tamaños y formas son variados.

El análisis termogravimétrico (**Figura 10D**) muestra una pérdida de masa a 50 °C cercana al 6 %, asociada a la pérdida de agua ocluida en los poros; un segundo evento se observa en 480 °C y se asocia con la deshidroxilación del material (pérdida de agua de estructura), con una pérdida de masa aproximada del 10 %.^[99-100] El análisis térmico reveló el intervalo de temperatura (de ambiente hasta 400°C) en el cual se puede hacer uso de las propiedades de esta haloisita sin que se pierdan algunas características importantes del sólido.

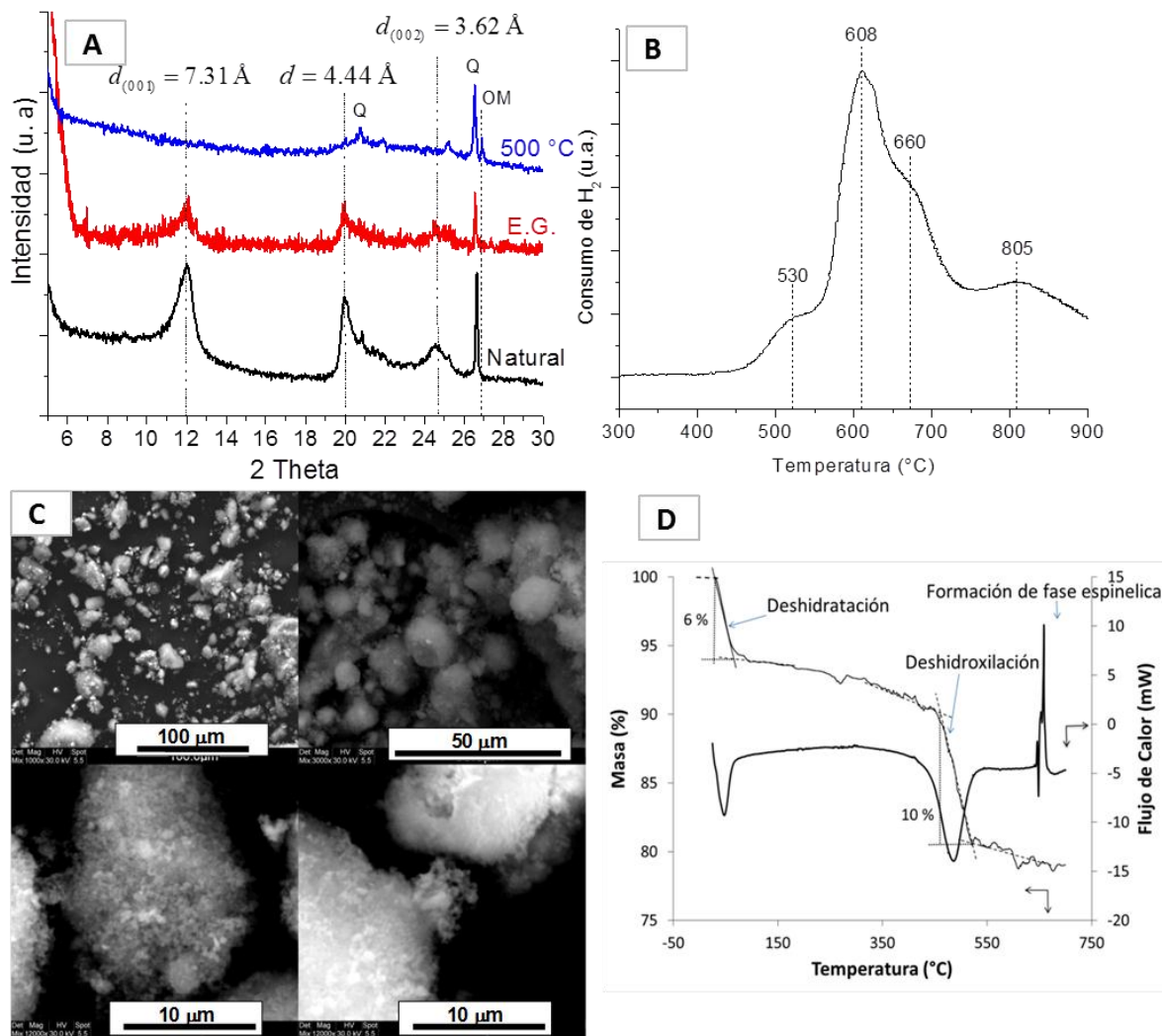


Figura 10. Resultados de la caracterización del mineral de arcilla tipo haloisita A) difracción de rayos X, B) reducción a temperatura programada, C) microscopía electrónica de barrido, D) análisis térmico (TGA-DSC).

3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La **Tabla 4** muestra el análisis químico correspondiente al mineral de arcilla natural y los sólidos sintetizados. La composición elemental del mineral de arcilla natural se encuentra dentro de los intervalos de valores publicados en literatura para minerales tipo haloisita.^[101-102]

Tabla 4. Resultados del análisis por fluorescencia de rayos X. H: haloisita.

Sólido	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cu	Co	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Haloisita (H)	1,31	-*	-*	0,52	1,08
Cu/H (1%)	1,38	1,33	-*	1,01	1,66
Cu/H (5%)	1,22	5,39	-*	0,65	1,16
Cu/H (10%)	1,23	9,01	-*	0,47	1,07
Cu/H (20%)	1,16	19,7	-*	0,34	0,66
Co/H (1%)	1,30	-*	1,65	0,71	1,37
Co/H (5%)	1,27	-*	6,85	0,73	1,30
Co/H (10%)	1,28	-*	12,4	0,66	1,18
Co/H (20%)	1,20	-*	19,3	0,39	0,73
Co-Cu/H (1%)	1,36	1,25	0,93	1,06	1,74
Co-Cu/H (5%)	1,35	2,89	2,64	0,90	1,48
Co-Cu/H (10%)	1,25	5,21	5,56	0,57	1,18
Co-Cu/H (20%)	1,23	11,0	9,04	0,39	0,75

Los resultados del análisis químico sobre los sólidos sintetizados (**Tabla 4**) reveló la efectiva modificación del material de partida, mediante la incorporación de especies de Co y/o Cu. Se observó una clara tendencia de aumento en el contenido de los metales en los sólidos a medida que aumenta la concentración de estos elementos en la solución impregnante, como era de esperarse de acuerdo a las composiciones nominales.

3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados de difracción de rayos X para los sólidos sintetizados se muestran en las **Figuras 11, 12 y 13**. En la **Figura 11** se presentan los resultados para los sólidos monometálicos impregnados con cobalto, observándose en todos los casos las señales típicas del soporte (haloisita); por ejemplo, la señal en posición $2\theta=12,3$,^[96] lo que indica que las propiedades estructurales del soporte claramente se mantienen luego del proceso de síntesis. A medida que se aumenta el porcentaje de metal total en el proceso de impregnación, se intensifican las señales propias de la espinela que forma el óxido de cobalto, en especial la del plano (311) característico de la espinela de cobalto (Co₃O₄)(●).^[103-105]

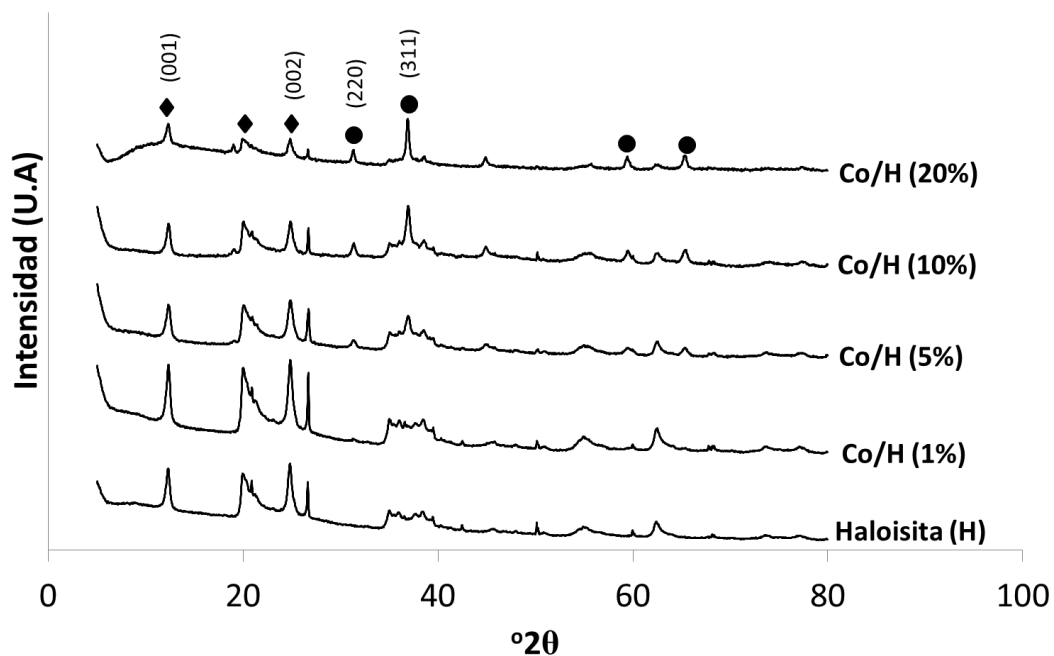


Figura 11. Análisis por difracción de rayos X de los sólidos Co/H (20%, 10%, 5% y 1%); las señales corresponden a la haloisita (♦) (H) y a la espinela de Co_3O_4 (●).

Los resultados de difracción de rayos X para los sólidos impregnados con cobre se muestran en la **Figura 12** observándose, tal como en el caso del cobalto, las características estructurales del soporte y las señales correspondientes a la formación del óxido de cobre (CuO). Los planos (002) y (111) del óxido de cobre se intensifican como producto de la incorporación de cantidades mayores de iones cobre (II).^[103-105] Así mismo en todos los casos (**Figuras 11, 12 y 13**) los sólidos sintetizados con cargas de metal total correspondientes al 1% no presentan las señales de las fases oxídicas, debido a la sensibilidad de la técnica (límite de detección de aproximadamente 1%) y a las señales del soporte que interfieren con las señales de los óxidos.

Los sólidos sintetizados con el sistema mixto Co-Cu (**Figura 13**) presentaron las señales características del soporte, lo que indica que en ninguno de los casos el proceso de síntesis altera profundamente las propiedades estructurales del soporte. Además, se presentan las señales del óxido mixto denominado cobaltato de cobre (CuCo_2O_4) y señales correspondientes a la fase segregada de óxido de cobre (CuO).^[106]

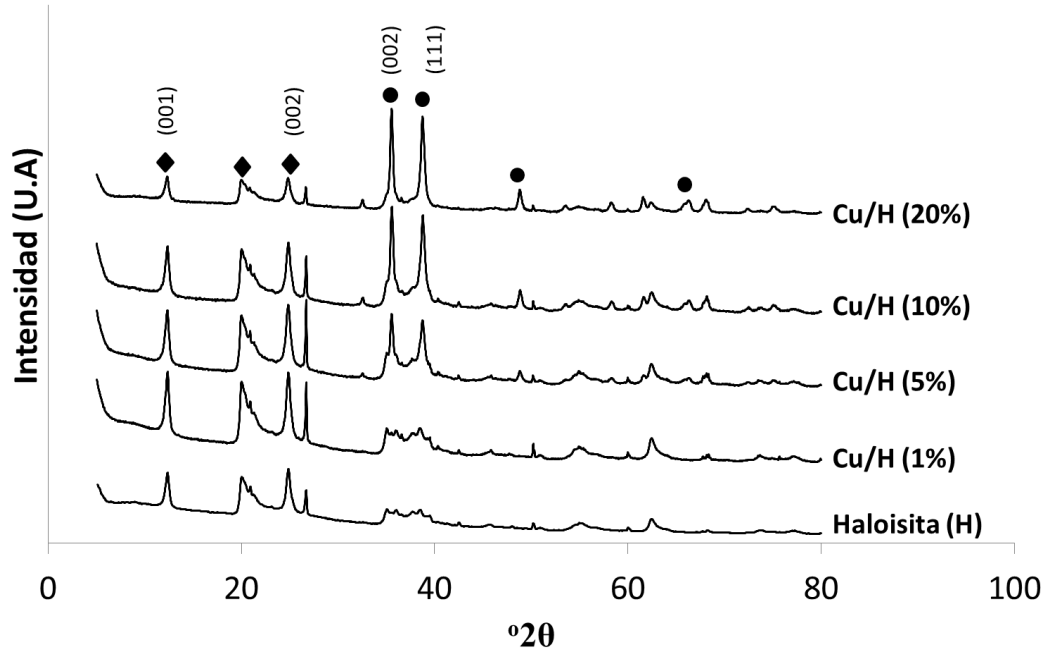


Figura 12. Análisis por difracción de rayos X de los sólidos Cu/H (20%, 10%, 5% y 1%); las señales corresponden a la haloisita (♦) (H) y al óxido de Cobre (●).

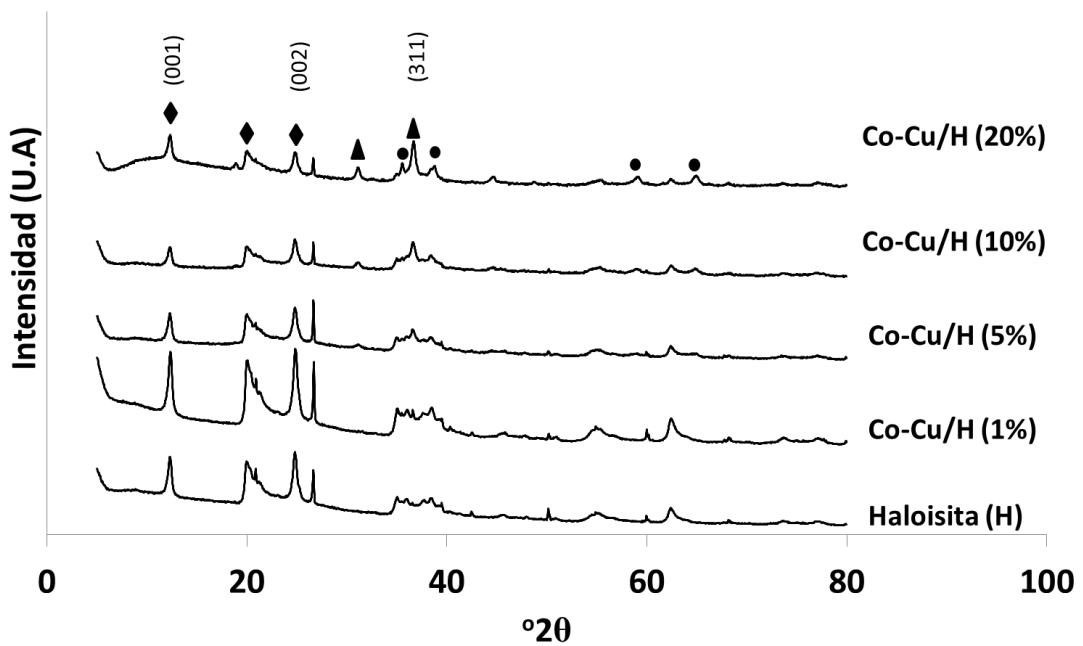


Figura 13. Análisis por difracción de rayos X de los sólidos Co-Cu/H (20%, 10%, 5% y 1%); las señales corresponden a la haloisita (♦), la espinela de CuCo_2O_4 (▲) y CuO (●).

Se ha comprobado en la literatura que pequeños desplazamientos en el parámetro de red indican la formación de una solución sólida, entre el óxido de cobre y el óxido de cobalto, mediante sustitución isomórfica del cobre por cobalto en la estructura tipo espinela del óxido de cobalto (Co_3O_4).^[8,106] Además, estudios previos indican que la solución sólida se empieza a formar a temperaturas inferiores a los 350 °C, es decir que a la temperatura de calcinación (400 °C) a la cual se sometieron los catalizadores se produce la formación del cobaltato de cobre.^[106]

La aparición de señales correspondientes a óxidos de cobre segregados tiene una explicación básica, a partir de la estequiometría, ya que la formación de la espinela CuCo_2O_4 requiere una relación molar de Cu:Co 1:2, pero en este caso se sintetizaron los sólidos con una relación 1:1 dejando un exceso de cobre; además las reacciones en estado sólido son mucho más lentas y requieren de más tiempo, por lo que también es posible que no toda la espinela de óxido de cobalto se transforme en cobaltato de cobre.^[105-107]

La **Tabla 5** muestra los resultados de tamaño de partícula para los catalizadores sintetizados usando la ecuación de Scherrer. Los tamaños de partículas de los óxidos metálicos varían entre 20 y 50 nm. Se pudo observar que a medida que se aumenta la concentración de la solución impregnante se aumenta el tamaño de partícula, afectándose la dispersión como resultado del aumento en la carga de fase activa. Adicionalmente, se evidenció que el soporte favorece la dispersión de los óxidos metálicos ya que se presenta una disminución del tamaño de partícula con respecto a los óxidos másicos.

Tabla 5. Tamaños de partícula determinados por medio de la ecuación de Scherrer para los sólidos sintetizados. Los planos utilizados en cada caso fueron Co-Cu/H: (311); Co/H: (311); Cu/H: (002).

Sólido	Tamaño de partícula ($\pm 3\text{nm}$)
Co-Cu/H (20%)	35
Co-Cu/H (10%)	30
Co-Cu/H (5%)	26
Co/H (20%)	45
Co/H (10%)	40
Co/H (5%)	27
Cu/H (20%)	32
Cu/H (10%)	30
Cu/H (5%)	23
Co_3O_4^*	66
CuO^*	60

*los óxidos másicos fueron sintetizados a partir de los respectivos nitratos, para observar el efecto que tiene el soporte en el tamaño de partícula

Los catalizadores de cobalto, soportados y másico, presentaron mayor tamaño de partícula que los catalizadores de cobre, este comportamiento se ha evidenciado en otros trabajos encontrándose que el cobalto tiene la facilidad de formar partículas de mayor tamaño que otros metales.^[86] Sin embargo, cuando se tiene el óxido mixto de cobalto de cobre se observaron tamaños de partícula parecidos al del óxido de cobre, lo que muestra un efecto favorable, en la reducción de los tamaños de partícula, por la inclusión del cobre en la estructura de la espinela del cobalto.

3.4 Microscopía electrónica (TEM).

Las micrografías del mineral de arcilla obtenidas por TEM (**Figura 14**) muestran los nanotubos que varían entre 80 y 600 nm de longitud y un diámetro interno de aproximadamente 15 nm. Es importante resaltar que las imágenes obtenidas por TEM no revelaron un cambio importante de la morfología de los nanotubos. Podemos afirmar que los resultados obtenidos por TEM confirmaron la naturaleza del mineral debido a la formación de nanotubos, lo cual es típico de este tipo de arcillas.^[108]

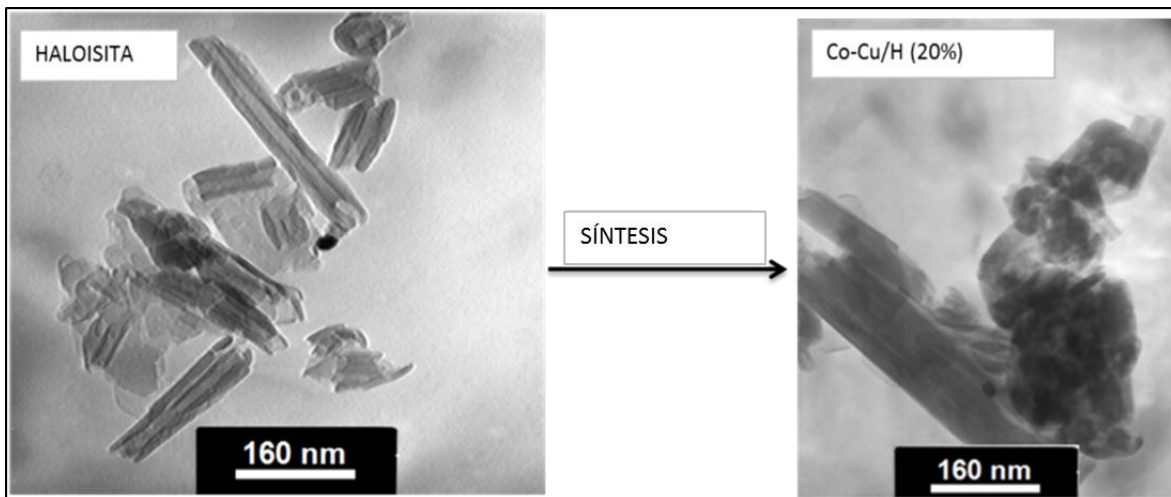


Figura 14. Microscopía electrónica de transmisión de la haloisita, del catalizador Co-Cu/H (20%).

3.5 Sortometría de nitrógeno

Las isothermas de adsorción se muestran en las **Figuras 15, 16 y 17**. En todos los casos se mantiene el perfil de la isoterma de adsorción correspondiente al soporte, lo que indica, al igual que en DRX y TEM, que las propiedades del soporte se mantienen; en este caso el tipo de porosidad.

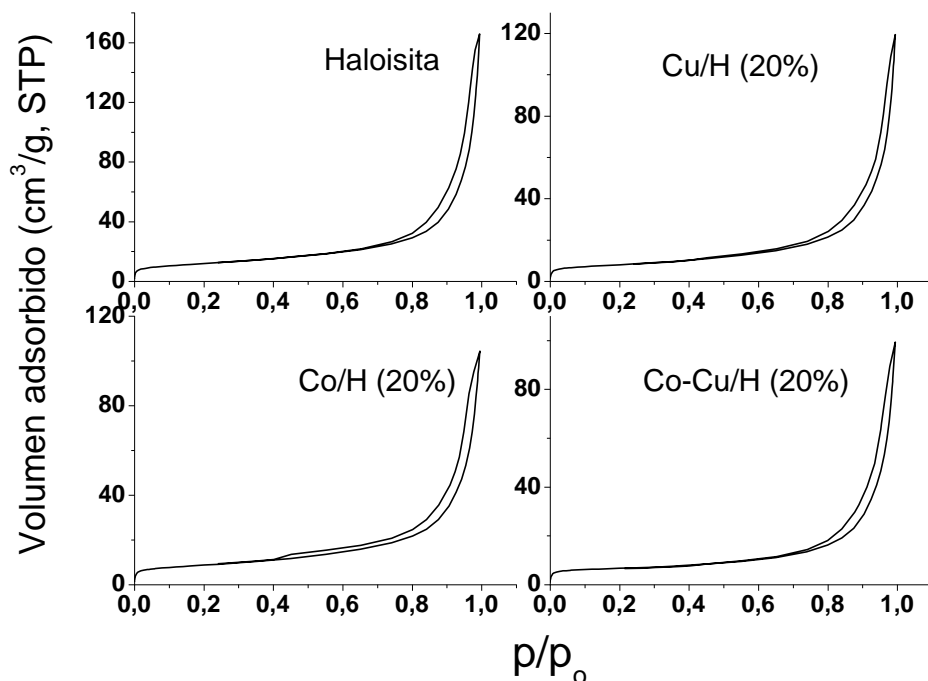


Figura 15. Resultados del análisis por sortometría de nitrógeno de los sólidos haloisita, Cu/H (20%), Co/H (20%) y Co-Cu/H (20%).

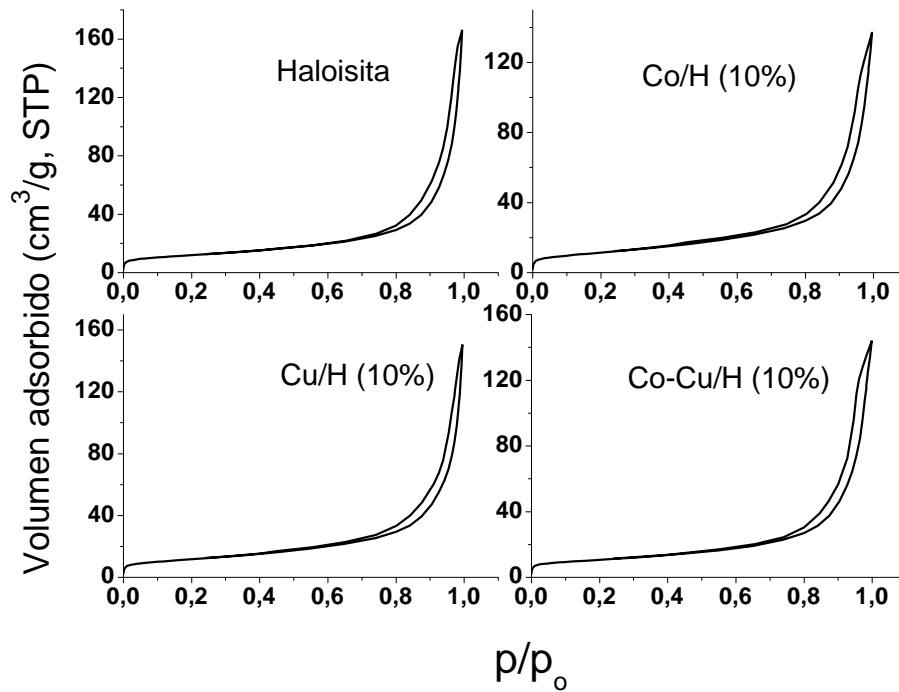


Figura 16. Resultados del análisis por sortometría de nitrógeno de los sólidos haloisita, Co/H (10%), Cu/H (10%) y Co-Cu/H (10%).

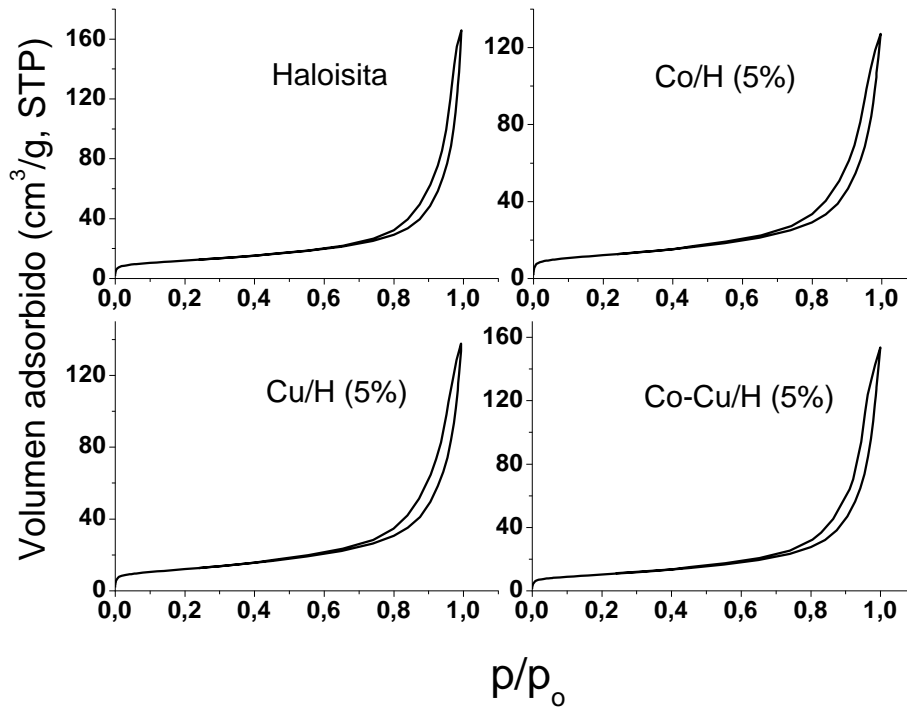


Figura 17. Resultados del análisis por sortometría de nitrógeno de los sólidos haloisita, Co/H (5%), Cu/H (5%) y Co-Cu/H (5%).

Las isothermas reflejaron características mixtas de tipo II y IV (según la clasificación de la IUPAC), lo que indica la existencia predominante de meso y macroporos.^[109-110] A bajas presiones se presentó un incremento muy pequeño del volumen adsorbido, luego se presentó la adsorción en multicapa hasta llegar a la condensación capilar. En la etapa de desorción se observó la aparición del bucle de histéresis.

Las isothermas presentaron una histéresis tipo H₁, característica de sólidos con poros cilíndricos o tubulares, lo cual es correspondiente con los resultados de microscopía (TEM), en donde se observó la presencia de nanotubos en el soporte y en los catalizadores.^[111]

La **Tabla 6** muestra los cálculos de los parámetros texturales. El área BET mostró una pequeña reducción en los sólidos con carga metálica total del 20%, sin embargo en los demás sólidos no se presentó una reducción significativa del área BET, lo que nos indica que el método de síntesis no ocasiona una pérdida de este parámetro, muy importante en los fenómenos de adsorción y también en catálisis. Los sólidos presentaron mayor área externa (mesoporos y macroporos), lo que es importante por el tamaño de la molécula a reaccionar (ciclohexeno), además la fracción microporosa es bastante pequeña y no se buscó en este trabajo aumentar su población o tratar de incidir en este parámetro.

Tabla 6. Parámetros texturales de los sólidos sintetizados.

Sólido	Volumen de poro (cm ³ /g) ^a	Área de microporo (m ² /g) ^b	Área superficial externa (m ² /g) ^c	Área BET (m ² /g)
Haloisita	0,269	9	34	43
Co-Cu/H (5%)	0,239	3	36	39
Co/H (5%)	0,198	6	35	41
Cu/H (5%)	0,214	7	35	42
Co-Cu/H (10%)	0,223	4	33	37
Co/H (10%)	0,213	3	38	41
Cu/H (10%)	0,234	7	34	41
Co-Cu/H (20%)	0,154	12	14	26
Co/H (20%)	0,162	7	23	30
Cu/H (20%)	0,186	7	21	28

^a Según el método de Gurvitch. ^b Utilizando curvas-t. ^c calculada como: Área BET - Área microporos.

El volumen total de poros mostró una disminución en la medida en que aumenta la concentración total de óxidos metálicos, lo que está relacionado con las cantidades incorporadas de los óxidos, que son de menor porosidad, y con el tamaño de partícula de éstos que probablemente pueden limitar aún más la porosidad del soporte.

Los resultados del análisis BJH para la distribución de tamaños de poro (**Figura 18**) mostraron curvas mayormente monomodales centradas en la región entre 75-110 Å de radios promedios de poro, confirmando que todos los sólidos son mesoporosos. Por otro lado, se observó una disminución en la población de poros debido al proceso de impregnación, tal como se ha observado en el cálculo del volumen total de poros que también disminuye, además se puede observar un leve desplazamiento del valor máximo del tamaño de poro, ya que para el soporte este valor es de ~110Å y para los sólidos sintetizados es de ~75Å, fenómeno que puede ser atribuido al bloqueo de los poros del soporte por el proceso de síntesis. Al observar que la fracción de poros correspondiente a la microporosidad de los materiales es muy pequeña se decidió no realizar una curva de distribución por métodos especializados en esta región, como el de Horvath y Kawazoe (HK).

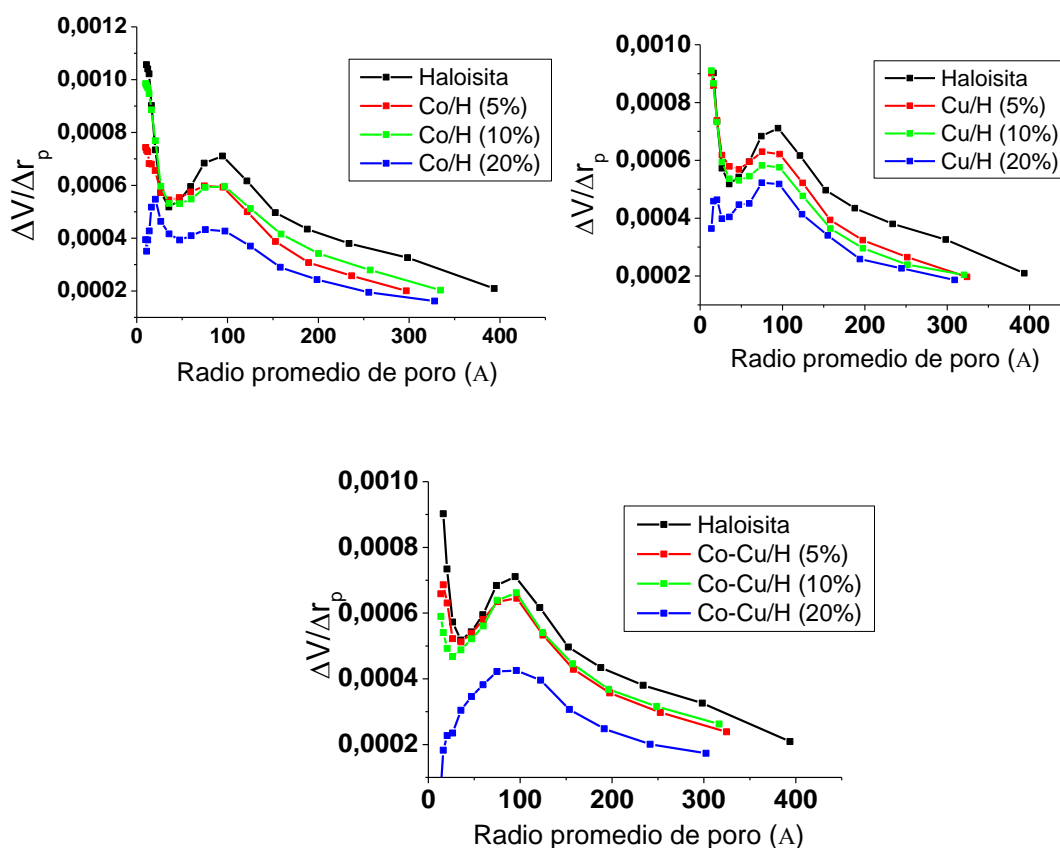


Figura 18. Distribución de tamaños de poro por el método BJH de la halosita y los catalizadores sintetizados con diferentes cargas de metal total (20, 10 y 5%).

3.6 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

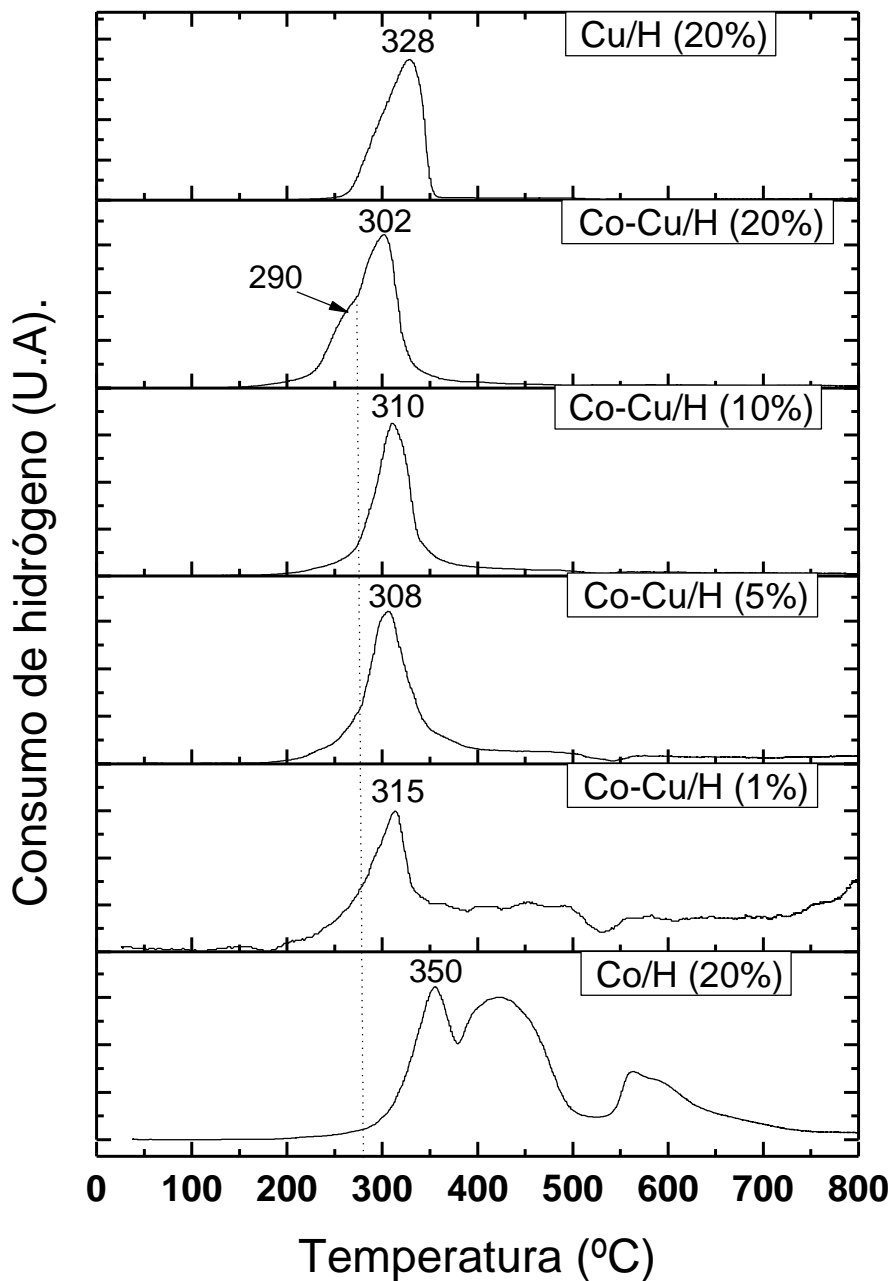


Figura 19. Resultados del análisis de reducción a temperatura programada con hidrogeno para los sólidos sintetizados.

Los análisis de reducción a temperatura programada para los sólidos preparados con óxidos monometálicos como fase activa, soportados al 20%, se tomaron como los perfiles representativos del análisis comparativo de la **Figura 19**. Se pudo observar que para el sólido Co/H (20%) se presentaron tres señales claras, la primera cercana a los 350 °C se atribuyó a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} o a especies, de óxido de Co, altamente dispersas que influyen en la aparición de señales por la accesibilidad del hidrógeno, la segunda señal cercana a los 470 °C se asignaron a la reducción de Co^{2+} a Co^0 y la última señal se asignó a especies de aluminato de cobalto que tienen una fuerte interacción con el soporte.^[112-114]

Para el sólido Cu/H (20%) se presentó una sola señal de reducción cerca de los 320 °C atribuida principalmente a la reducción de especies de Cu^{2+} a Cu^0 . En estas condiciones no es posible observar la aparición de dos señales para la reducción del cobre (Cu^{2+} a Cu^+ y de Cu^+ a Cu^0) ya que las especies de Cu^+ son altamente inestables y no se pueden observar en el análisis.^[115-116]

Los resultados del análisis de reducción a temperatura programada mostró que todos los sólidos preparados con óxidos mixtos de Co-Cu presentan temperaturas máximas de reducción inferiores a las temperaturas correspondientes a los catalizadores de óxidos monometálicos, como se observa en la **Figura 19**.

Este resultado indica que el cobre está favoreciendo la reducibilidad del cobalto y podría resultar más efectivo en reacciones que requieran buenas propiedades de reducibilidad, como los eventos de oxidación que se llevaran a cabo con la molécula de ciclohexeno. En los sólidos del 20, 10 y 5 % se logró diferenciar dos procesos en la zona de máxima reducción, el primer proceso se presentó a una temperatura cercana a los 290 °C y se asignó a partículas, de los óxidos metálicos, altamente dispersas sobre el soporte, estas partículas son de gran importancia porque son las directamente responsables de la actividad catalítica en la mayoría de las reacciones, y la segunda cerca a los 310 °C es atribuible a la reducción de partículas mayores de cobaltato de cobre.^[117]

En la **Tabla 7** se presentan los consumos de hidrógeno y las temperaturas de máxima reducción de los catalizadores. Se pudo observar que a medida que se disminuye el contenido de metal total también disminuye el consumo de hidrógeno, como era de esperarse. El hecho de que el sistema formado por el óxido mixto de Co-Cu soportado sobre halosita presente menores temperaturas de reducción que los catalizadores monometálicos, muestra que el cobre está promoviendo la reducción del cobalto, algo importante ya que las reacciones de oxidación deben involucrar la reducción transitoria del catalizador.

Tabla 7. Temperaturas de máxima reducción y consumos de hidrógeno para los óxidos de Co y/o Cu soportados sobre haloisita.

Sólido	Temperatura de máxima reducción (°C)	Consumo total de hidrógeno (mmol/g cat.)	% de reducibilidad
Co-Cu/H (20%)	302	4,2	98
Co-Cu/H (10%)	310	1,8	82
Co-Cu/H (5%)	308	1,0	83
Co-Cu/H (1%)	315	0,3	70
Co/H (20%)	350	3,1	99
Cu/H (20%)	328	3,8	100

3.7 Espectroscopía Raman

La **Figura 20** muestra los resultados del análisis por espectroscopía Raman del sólido de Co/H (20%). La banda alrededor de 691 cm^{-1} se atribuye a los sitios octaédricos (CoO_6) con simetría A_{1g} .^[118] Las bandas Raman alrededor de 481 y 526 cm^{-1} son las que corresponden a los modos de simetría E_g y F_{2g} . La banda alrededor de 195 cm^{-1} se asigna a los sitios tetraédricos (CoO_4) con simetría F_{2g} . Por lo tanto, los resultados de Raman, al igual que los de DRX, definitivamente confirman la formación de la espinela de cobalto.^[118]

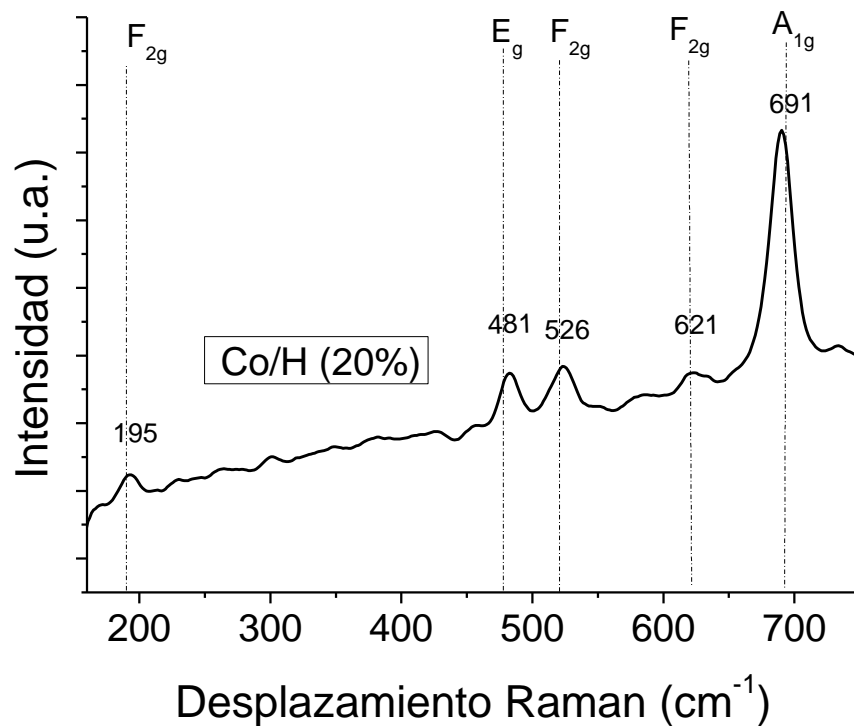


Figura 20. Espectro Raman del catalizador de Cobalto soportado sobre haloisita (H).

El análisis comparativo de los resultados obtenidos por espectroscopía Raman para los sólidos sintetizados se muestra en la **Figura 21**. Para el sólido Co-Cu/H (20%) se observó la aparición de las señales correspondientes a la formación de la espinela, pero con disminución de la intensidad y un desplazamiento a valores menores de frecuencia, lo que puede estar asociado al cambio en la estequiometría de la espinela de cobalto, por la incorporación de cobre para formar cobaltato de cobre. Para el soporte no se observaron bandas en el espectro Raman y para el sólido de Cu/H (20%) se observó una banda en 381 cm⁻¹ atribuido a una simetría B_g indicativo de la presencia de CuO.^[119] No se observaron bandas que indiquen la presencia de Cu₂O.^[119]

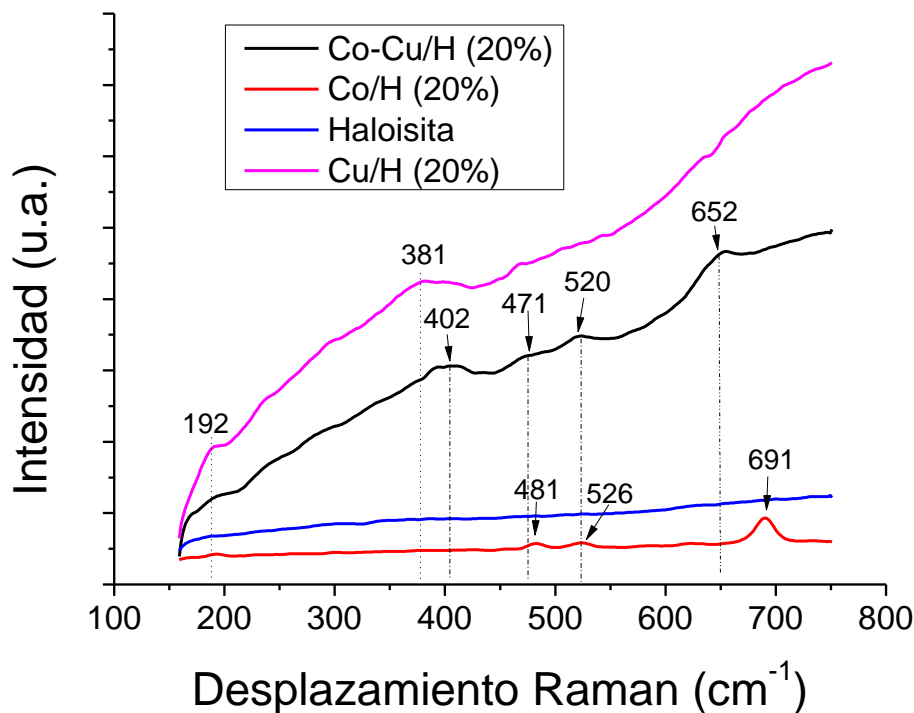


Figura 21. Espectros Raman de los catalizadores de Co, Cu y Co-Cu soportados sobre haloisita (H).

4. Conclusiones.

Se sintetizaron, por medio de impregnación húmeda, una serie de catalizadores de óxidos de Co y/o Cu soportados sobre un mineral de arcilla tipo haloisita. Las técnicas de caracterización permitieron concluir que las especies que están presentes, en la mayoría de los catalizadores, son CuO y Co_3O_4 y el óxido mixto CuCo_2O_4 , con diferentes propiedades de reducibilidad. El análisis químico elemental, junto con la difracción de rayos X, permitió verificar la validez del método de síntesis, ya que los valores que arrojó la FRX son muy similares a los calculados, y las señales de la difracción de rayos X corresponden a los óxidos antes mencionados; además, el cálculo del tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer reveló una disminución de los tamaños de partícula por acción del soporte. La microscopía electrónica permitió establecer la morfología del soporte y de los catalizadores, confirmando la presencia nanotubos, en el soporte y en los sólidos sintetizados. Las propiedades texturales están fuertemente influenciadas por el soporte, y se presenta disminución del área superficial, de 40 a 29 m^2/g con el aumento de la carga de metal total. Los resultados del análisis de TPR- H_2 revelan una disminución de la temperatura de máxima reducción en los sistemas mixtos de Co-Cu soportados sobre haloisita, con respecto a los óxidos monometálicos soportados, es decir que la incorporación simultánea de los iones cobre(II) y cobalto(II) favorece el proceso de reducción de los sólidos, lo que los convierte en potenciales catalizadores para

reacciones de óxido-reducción. La espectroscopía Raman confirmó la presencia de la espinela de cobalto y la formación de cobaltato de cobre en el catalizador de óxido mixto sintetizado.

Capítulo III

Estudio de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno

Resumen

Este capítulo presenta los resultados de los ensayos catalíticos empleando los sólidos sintetizados como catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Se evaluó la actividad de los catalizadores y su selectividad hacia la formación de ciclohexenona y ciclohexenol. Además, se muestran los resultados de conversión y selectividad para el mejor sólido (Co-Cu/H 20%) variando las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador: temperatura, solventes, tiempo de reacción, efecto del soporte, acidez del soporte, incorporación de un tercer metal y ciclos de uso. Los catalizadores se compararon con el catalizador de oro soportado sobre haloisita, utilizado como referencia. El catalizador de oro fue sintetizado por dos metodologías diferentes (impregnación húmeda y precipitación-deposición) para comparar el efecto que tiene el método de síntesis, para el sólido de referencia, en los resultados de conversión y selectividad de la reacción.

1. Identificación de los productos de reacción

Los productos de la reacción se cuantificaron por cromatografía de gases (C.G), utilizando una columna FFAP de carácter polar y tolueno como estándar interno, además se utilizó una rampa de temperatura que inicia en 40 °C por 3 minutos y luego sube a 200 °C y se mantiene por 3 minutos, a una velocidad de 10 °C/min. Se empleó helio como gas de arrastre. Para identificar los productos de reacción se procedió a realizar inyecciones de cada uno de los componentes puros (ciclohexeno Alfa Aesar 99%, ciclohexenol Aldrich 95% y ciclohexenona Alfa Aesar 97%), y determinar los tiempos de retención de cada sustancia. Para comprobar la efectiva separación de cada uno de las sustancias, con diclorometano como solvente, se preparó una solución de 1000 ppm de concentración de cada compuesto, encontrándose una efectiva separación de las sustancias de interés (anexo B).^[120-121]

Para la cuantificación de los productos de la reacción se procedió a realizar las curvas de calibración de cada uno de los componentes, utilizando tolueno como estándar interno y diclorometano como solvente, como se muestra en la **Figura 22**.

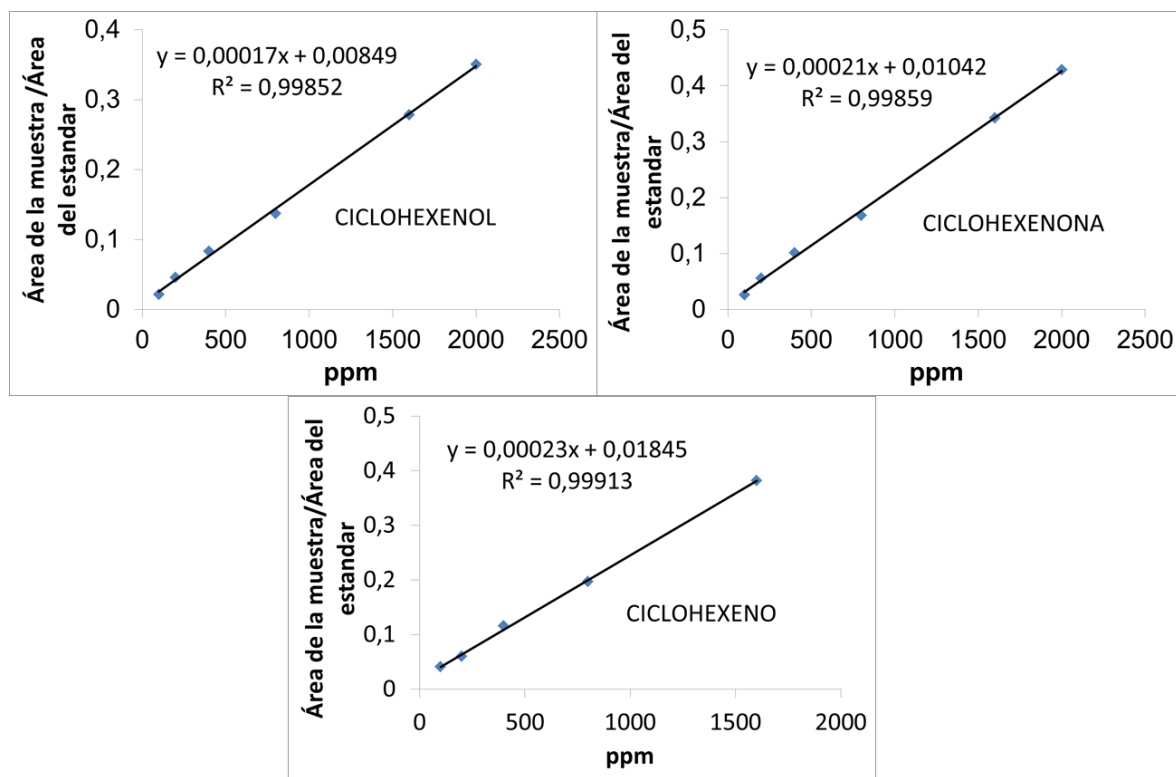


Figura 22. Curvas de calibración para los compuestos de interés en la oxidación selectiva de ciclohexeno, utilizando tolueno como estándar interno.

Las concentraciones utilizadas en la identificación y cuantificación de los productos de reacción (**Figura 22**) se encuentran alejadas de los límites de detección y cuantificación que se muestran en la **Tabla 8**, calculados por el método basado en la extrapolación de la recta de calibrado a concentración cero, la curva de calibración empleada para determinar el límite de cuantificación (L.C) y el límite de detección (L.D) se hizo con concentraciones cercanas a estos límites y NO corresponde a las empleadas para la cuantificación.^[122] Además, se puede observar que los coeficientes de variación están entre 1 y 1,5 %, lo cual ratifica que el método empleado es confiable.

Tabla 8. Límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC) y coeficiente de variación (%) para los compuestos cuantificados durante el seguimiento de la reacción.

Compuesto	LD (ppm)	LC (ppm)	%C.V.
Ciclohexeno	0,981	1,921	1,0
Ciclohexenol	1,123	2,234	1,5
Ciclohexenona	1,034	2,124	1,2

2. Ensayos catalíticos

La oxidación selectiva de ciclohexeno se llevó a cabo en un reactor tipo autoclave (batch) termostatado y a presión regulada con una capacidad de 50 mL (**anexo A**). En todos los casos se cargó un volumen de 20 mL de ciclohexeno, 0,200 g del catalizador y una presión de oxígeno regulada en 0,4 MPa. El reactor se sometió a agitación constante y se controló la temperatura de la reacción por medio de una termocupla que mide la temperatura interna del reactor (**Figura 23**), el tiempo de reacción fue de 5 horas.

El tiempo cero de la reacción se tomó cuando el sistema alcanzó la temperatura deseada y se presurizó el sistema con oxígeno, al terminar el tiempo de reacción se evacuó el oxígeno y se deja enfriar.

Antes de inyectar el oxígeno en el reactor y una vez se ha alcanzado la temperatura de reacción, se toma una muestra de 100 μL , que corresponde a la concentración inicial, al terminar la reacción se extrae otra alícuota de 100 μL que proporciona la concentración final. Estas alícuotas se diluyeron en diclorometano, con la respectiva adición de 100 μL de tolueno como estándar interno, y posteriormente se inyectaron en el cromatógrafo de gases para determinar la conversión y la selectividad de la reacción.

La conversión y selectividad de la reacción se calcularon como se muestra a continuación:

$$\% \text{conversión} := \frac{\# \text{ de moléculas iniciales} - \# \text{ de moléculas finales}}{\# \text{ de moléculas iniciales}} \times 100$$

$$\% \text{ de selectividad} := \frac{\# \text{ de moléculas del compuesto}}{\# \text{ de moléculas convertidas}} \times 100$$

La mayoría de los ensayos se realizaron libres de solvente, es decir el ciclohexeno actúa como reactivo y solvente a la vez, sin embargo, en algunos experimentos se utilizó diclorometano o acetonitrilo como solventes; para estos casos se colocó en el reactor 2,0 mL de ciclohexeno y 18 mL del solvente y las mismas condiciones de reacción descritas anteriormente.

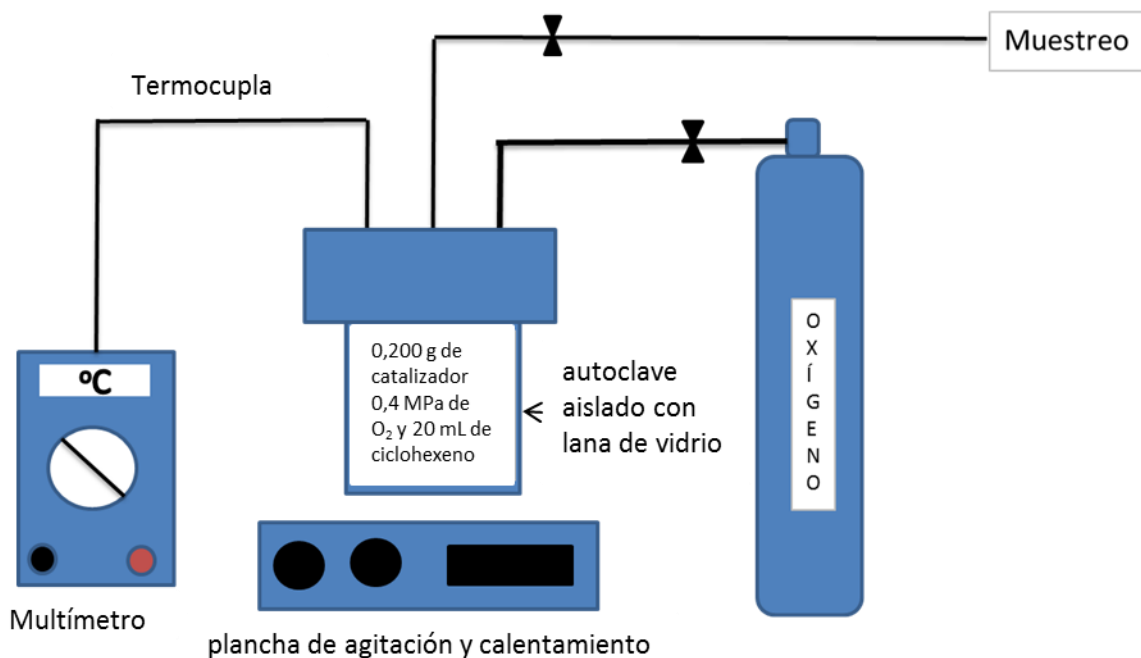


Figura 23. Esquema del sistema de reacción para la oxidación selectiva de ciclohexeno hacia ciclohexenona y ciclohexenol.

3. Resultados y discusión.

3.1 Efecto de la carga de la fase activa.

Los resultados de los ensayos catalíticos con diferentes contenidos de la fase activa se muestran en las **Tablas 9, 10 y 11**. Se observó que el blanco de reacción (en ausencia de catalizador) presentó una conversión de 15 % y una selectividad de 18,9% hacia los productos de interés, cuando la reacción se desarrolla a 50°C, lo cual corresponde a la formación de productos de reacción por oxidación térmica. La haloisita (soporte catalítico) presentó actividad catalítica (23,7%) en la conversión de ciclohexeno, sin embargo la selectividad hacia los compuestos deseados disminuye drásticamente (6,4%).

Tabla 9. Comparación de los valores de conversión y selectividad de los catalizadores de óxido de cobalto soportado sobre haloisita, con diferentes contenidos de cobalto. Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Catalizador	Conversión ($\pm 0,6\%$)	Selectividad		
		Alcohol ($\pm 1,6\%$)	Cetona ($\pm 0,9\%$)	alcohol +Cetona ($\pm 1,2\%$)
Blanco de reacción (sin catalizador)	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	23,7	0,9	5,5	6,4
Co/H (20%)	35,4	5,3	17,2	22,5
Co/H (10%)	27,6	8,3	15,0	23,3
Co/H (5%)	27,8	5,5	10,4	15,9
Co/H (1%)	22,6	9,5	16,4	25,9

Todos los catalizadores de óxido de cobalto soportado (**Tabla 9**) presentaron conversión hacia la oxidación selectiva de ciclohexeno, incluso el catalizador con contenido de 1%, presentó una conversión similar a la del soporte pero con un nivel de selectividad mejor que el mineral de arcilla.

Por otra parte, cuando se presenta una disminución de la carga de metal total desde el 20% hasta el 1%, hay una disminución en la conversión de ciclohexeno manteniéndose casi constante la selectividad, lo que es atribuible al número de sitios activos presentes en el sólido, que disminuye cuanto menor sea la carga de metal total.

Muchas reacciones de oxidación son llevadas a cabo por la estructura de espinela del óxido de cobalto, ya que posee una gran cantidad de oxígeno (oxígenos de red) que pueden ser transferidos en el transcurso de la reacción.^[123,124] Para los sólidos Co/H se sabe que, dentro del sitio activo (Co₃O₄), el Co³⁺ que ocupa posiciones octaédricas en la espinela de Co₃O₄ tiene la capacidad de liberar el oxígeno necesario para que la reacción suceda, pasando a Co²⁺. Este estado de oxidación, más bajo, ocupa las posiciones

tetraédricas del Co_3O_4 y puede ser re-oxidado en presencia de oxígeno, para completar el ciclo catalítico.^[123,126]

El Co^{2+} puede re-oxidarse a Co^{3+} dentro de la estructura de espinela o pasar a formar CoO , una fase del óxido de cobalto que produce la desactivación de los catalizadores en muchas reacciones de oxidación; sin embargo, en este trabajo no se observó la pérdida de actividad durante los tiempos de reacción estudiados (sección 3.3).^[127]

Dentro de la estructura de la espinela de Co_3O_4 existen dos tipos de oxígenos (**Figura 24**), uno que está unido a un ion Co^{2+} junto con Co^{3+} y el otro unido a tres iones Co^{3+} , que presentan diferente reactividad. Las especies de oxígeno $\text{Co}^{2+}\text{-O}_2^{\cdot-}\text{-Co}^{3+}$ están débilmente unidas presentando una menor estabilidad y son mucho más reactivos. Cuando el fenómeno de oxidación ocurre se presenta una vacancia de oxígeno por efecto de la disociación del $\text{O}_2^{\cdot-}$, quedando la especie $\text{O}^{\cdot-}$ ($\text{Co}^{2+}\text{-O}^{\cdot-}\text{-Co}^{3+}$). El $\text{O}^{\cdot-}$ es un poco más reactivo y puede facilitar la adsorción del O_2 molecular y su posterior disociación para regenerar el $\text{O}_2^{\cdot-}$ y así poder continuar con el ciclo catalítico como se muestra en la **Figura 24**.^[128]

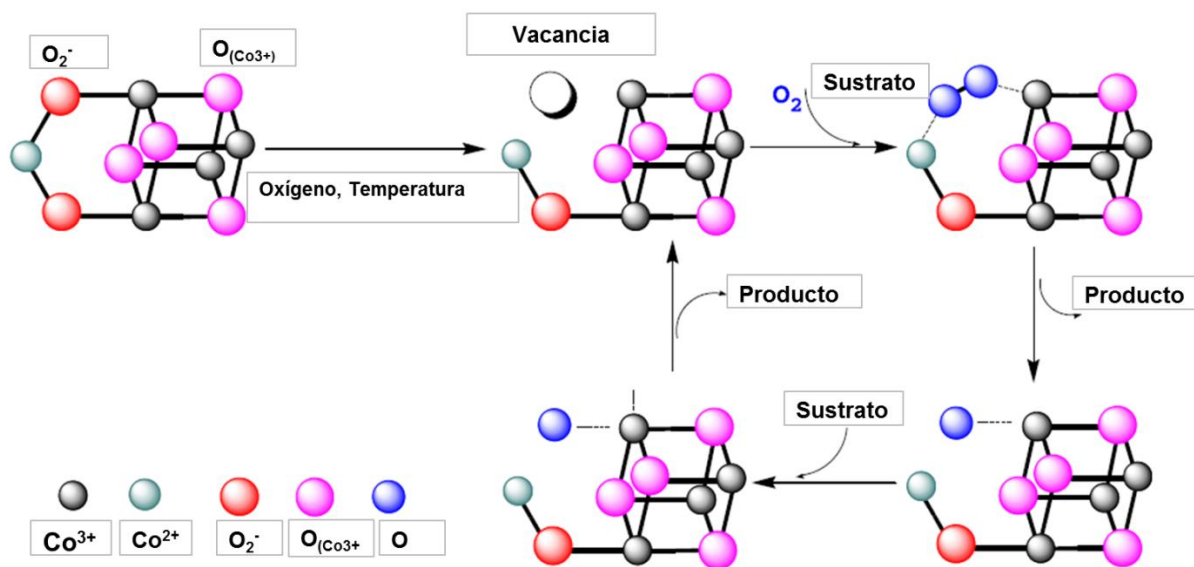


Figura 24. Esquema del funcionamiento de la espinela de Co_3O_4 para la reacción de oxidación.^[128]

Los catalizadores de óxidos de cobre soportados sobre haloisita (**Tabla 10**) también presentaron actividad en la oxidación selectiva de ciclohexeno. Vale la pena resaltar que estos catalizadores no presentaron disminución de la conversión cuando disminuye el contenido de óxido de cobre, lo que puede estar asociado a fenómenos de dispersión de la fase activa, por la disminución del tamaño de partícula, sobre el soporte que compensan la pérdida de concentración de la fase activa (capítulo 2 **Tabla 5**).

Tabla 10. Comparación de los valores de conversión y selectividad de los catalizadores de óxido de cobre soportado sobre haloisita, con diferentes contenidos de cobre. Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Catalizador	Conversión (±0,6%)	Selectividad		
		Alcohol (±1,5%)	Cetona (±0,9%)	Alcohol + Cetona (±1,2%)
Blanco de reacción (sin catalizador)	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	23,7	0,9	5,5	6,4
Cu/H (20%)	29,2	9,5	18,7	28,2
Cu/H (10%)	27,3	10,8	19,2	29,2
Cu/H (5%)	30,4	8,1	19,9	28,0
Cu/H (1%)	27,2	12,5	23,3	35,8

Los tamaños de partícula menores, junto con las propiedades de reducibilidad, que son mejores que las del cobalto como se observó en la **Tabla 5**, hacen que los catalizadores de cobre presenten resultados mejores que los de cobalto (conversiones similares pero mejores selectividades). Además, se observó que una disminución de la carga, del 20% al 1%, produjo una disminución del tamaño de partícula lo que ocasionó un aumento en la selectividad de los catalizadores de cobre, de 28,2% a 35,8%.

Los catalizadores de Cu/H (óxido de cobre soportado sobre haloisita) mostraron la presencia de CuO monoclinico, que presenta en su estructura Cu²⁺, responsable mayoritariamente de la actividad catalítica al reducirse a Cu⁺. Esta especie de cobre (Cu⁺) es poco estable, por lo que puede re-oxidarse a Cu²⁺ o pasar a Cu⁰; sin embargo, a las temperaturas a las cuales se trabaja la reacción es poco probable que se produzca la desactivación del catalizador por la reducción total de la fase activa, ya que se requieren temperaturas superiores a los 300 °C para que este proceso se lleve a cabo.^[127]

En comparación con los sólidos de óxido de cobalto, los catalizadores de óxido de cobre soportado presentaron mayor selectividad, ya que el óxido de cobre tiene una capacidad oxidativa más débil que el Co₃O₄, evitando así posteriores pasos de oxidación.^[128]

Cuando se tienen catalizadores cuya fase activa está conformada por óxidos mixtos de cobalto y cobre, como se muestra en la **Tabla 11**, se evidenció un aumento de la conversión y de la selectividad con respecto a los catalizadores monometálicos, confirmándose el efecto cooperativo entre estos dos óxidos que ha sido señalado por diferentes autores.^[51,71,86]

Tabla 11. Comparación de los valores de conversión y selectividad de los catalizadores de óxido de cobalto y cobre soportado sobre haloisita, con diferentes contenidos de cobalto y cobre. Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Catalizador	Conversión (±0,6%)	Selectividad		
		Alcohol (±1,5%)	Cetona (±0,9%)	Alcohol + Cetona (±1,2%)
Blanco de reacción (sin catalizador)	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	23,7	0,9	5,5	6,4
Co-Cu/ H (20%)	51,1	11,6	39,2	50,8
Co-Cu/H (10%)	44,9	11,7	22,7	34,4
Co-Cu/H (5%)	44,1	12,0	18,3	30,3
Co-Cu/H (1%)	35,7	12,4	23,9	36,3

Es claro, por los análisis de reducción a temperatura programada (**Figura 19**), que la inserción de los óxidos de Co y Cu en un mismo sistema mejora las propiedades de reducibilidad del catalizador y facilita los procesos de óxido-reducción en la superficie de los materiales, lo cual favorece el desempeño catalítico en reacciones de oxidación.

Hay que tener en cuenta que al suceder la sustitución isomórfica del Cu²⁺ por Co²⁺ podría estar disminuyendo la energía del enlace metal-oxígeno dentro de la espinela y facilitar la transferencia del oxígeno de red hacia la molécula de ciclohexeno. Las energías de enlace metal-oxígeno varían de la siguiente manera Co₃O₄<CuO<NiO≈MnO₂<Fe₂O₃<TiO₂, explicando el comportamiento del cobaltato de cobre ya que presenta las mejores conversiones y selectividades.^[128]

La disminución en el contenido de fase activa del óxido mixto ocasionó la caída de la conversión, pero la carga del 1% presentó conversión y selectividad comparables e incluso superiores a los catalizadores monometálicos con cargas superiores.

La selectividad hacia la molécula de ciclohexenol, en todos los casos, siempre fue menor que la selectividad hacia la ciclohexenona, lo que indica que esta molécula probablemente sea un intermediario en la formación de ciclohexenona o experimenta otro proceso que conduce a la formación de otras sustancias.^[8-9]

Por otro lado, se observó que la haloisita presenta actividad en la conversión de ciclohexeno, pero la selectividad es demasiado baja, esto puede deberse a que el sólido puede llevar a cabo la reacción de isomerización de ciclohexeno, por acción de los sitios ácidos y alguna contribución a la oxidación selectiva de ciclohexeno por efecto de las pequeñas cantidades de hierro presentes en el sólido. Sin embargo, en este trabajo no hay manera de discriminar la conversión debida a una reacción o a otra; por esta razón cuando se introducen pequeñas cantidades de fase activa la selectividad hacia las

moléculas de interés se ve aumentada aunque en algunos casos la conversión sea muy parecida a la del soporte.

Una comparación de los mejores catalizadores de cada grupo se encuentra en la **Figura 25**. Se pudo apreciar que de todo el grupo de catalizadores sintetizados el sólido Co-Cu/H (20%) muestra los valores mayores de conversión y selectividad total. El catalizador de Cu/H (1%) a pesar de tener poca cantidad de metal total, con respecto a los otros catalizadores, presentó valores comparables con el de Co/H (20%). Cuando se ensayó el catalizador de oro soportado sobre haloisita preparado por el método de precipitación-deposición con carga de 1% (Au/H P-D 1%), se observó que presentó una conversión de 43,3 % y una selectividad total hacia las moléculas de interés de 79,1%, aunque en valores de conversión el catalizador de Co-Cu/H (20%) fue mejor, la selectividad del catalizador de referencia sigue siendo más elevada que las presentadas por los catalizadores sintetizados en el presente trabajo.

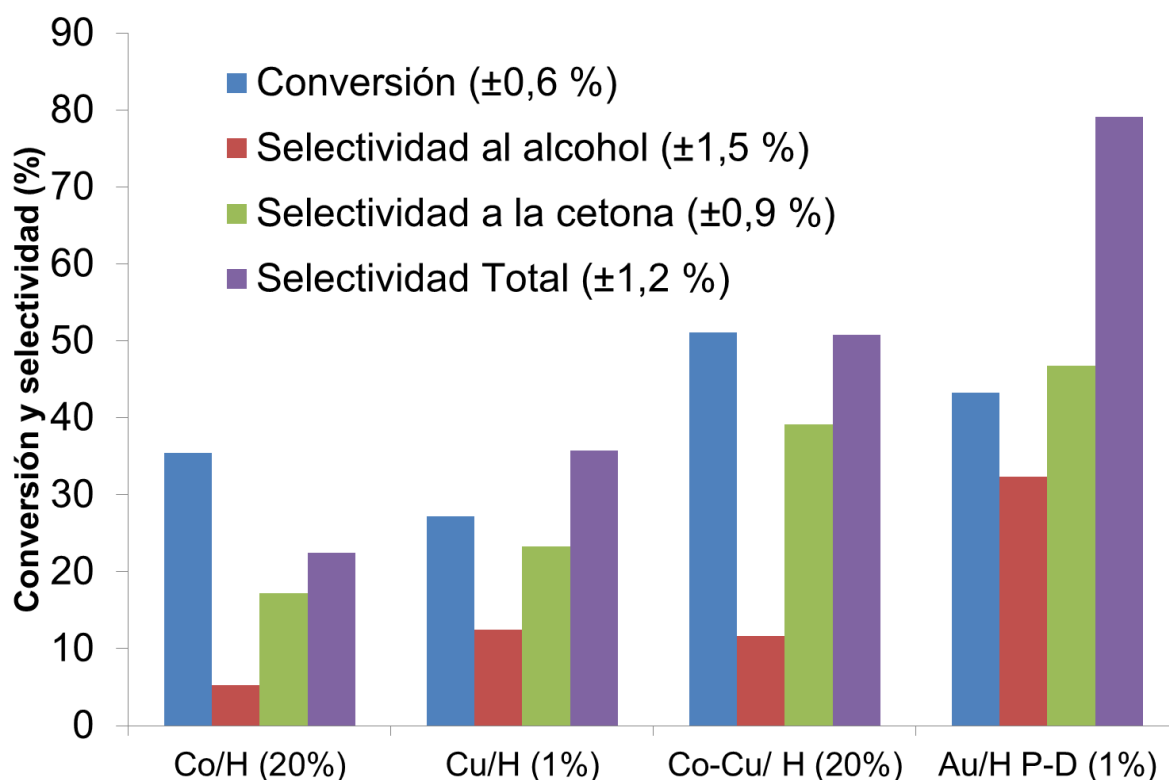


Figura 25. Comparación de los mejores catalizadores en la oxidación selectiva de ciclohexeno con respecto al catalizador de referencia Au/H P-D (1%). Ensayos catalíticos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂

De los resultados obtenidos de esta serie de catalizadores hay que resaltar que se trabajó con un sistema libre de solvente, que no se utilizó compuestos como el terc-butil hidroperóxido, el yodosilbenceno o el peróxido de hidrogeno como agentes oxidantes; es decir que se trabajó dentro del marco de la química verde para la protección del medio ambiente y se aportaron resultados útiles para el aprovechamiento de las arcillas colombianas como materia prima en la fabricación de catalizadores.

Por otra parte, con el uso de los catalizadores sintetizados en el presente trabajo se reducen los tiempos de reacción, ya que los tiempos reportados en la literatura oscilan entre 8 y 24 horas de reacción para diversos catalizadores y en este trabajo se realizó el ensayo catalítico a 5 horas, lo que significa una ganancia en energía que conlleva a mayores beneficios.^[10,36-38]

3.2 Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.

Se realizaron los ensayos catalíticos a diferentes temperaturas con el mejor catalizador, Co-Cu/H 20%, para determinar el efecto que tiene la temperatura en la reacción estudiada (**Tabla 12**). Se observó que a 25 °C el catalizador presentó un aumento en la conversión del 17,7%, con respecto al blanco de reacción, y la selectividad aumentó a 43,5%. Además, la haloisita presentó actividad en la conversión de ciclohexeno pero la selectividad hacia las moléculas de interés fue muy baja (7,5%), incluso mucho menor que el blanco de reacción (30,1%). La actividad de la haloisita puede explicarse por la acidez del material, ya que se ha documentado que sólidos ácidos pueden presentar actividad en la reacción de oxidación de ciclohexeno, junto con las pequeñas cantidades de hierro presentes en el material.

Tabla 12. Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno catalizada con Co-Cu/H (20%). Ensayos realizados a 0,4 MPa de O₂.

Catalizador	T (°C)	Conversión (±0,6%)	Selectividad		
			Alcohol (±1,5%)	Cetona (±0,9%)	Alcohol + Cetona (±1,2%)
Blanco de reacción	25	2,5	12,6	17,5	30,1
Haloisita	25	8,8	1,8	5,7	7,5
Co-Cu/ H	25	17,7	13,9	29,6	43,5
Blanco de reacción	50	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	50	23,7	0,9	5,5	6,4
Co-Cu/ H	50	51,1	11,6	39,2	50,8
Blanco de reacción	75	66,9	6,0	11,1	17,1
Haloisita	75	69,2	9,5	13,7	23,2
Co-Cu/ H	75	79,4	23,4	35,5	58,9

Cuando la temperatura de reacción se elevó a 50 °C la conversión debida al catalizador aumentó a 51,1% y la selectividad a 50,8%. El blanco de reacción aumenta la conversión, por efecto de la temperatura, hasta un 15,0% acompañado de una disminución en la selectividad hasta alcanzar 18,9%. La haloisita presentó un aumento de la conversión hasta alcanzar un valor de 23,7%, pero la selectividad fue similar a la presentada a 25 °C.

El aumento de la conversión se debe al incremento de la energía cinética de las especies en el medio de reacción, lo que ocasiona un mayor número de choques moleculares y hace que se produzca un aumento en la formación de productos.

Al tener mayor fracción de choques de oxígeno en el medio de reacción se puede regenerar más fácilmente el oxígeno de red que ha sido transferido, desde la espinela de cobaltato de cobre como se describe en la **Figura 24**, y el ciclo catalítico se puede completar de manera más rápida, ocasionando los aumentos en los valores de conversión y selectividad.^[37] En este mismo sentido *M. Salavati-Niasari y colaboradores* ^[37] encontraron que para catalizadores compuestos de complejos metálicos soportados sobre alúmina existe una relación con la temperatura, en donde entre 50 y 70 °C se

observó un aumento de la conversión atribuida a una mayor solubilidad de los compuestos en el solvente; sin embargo, a temperaturas mayores se mostró un detrimento de la conversión, posiblemente atribuido a la desactivación de los complejos orgánicos por efecto de la temperatura.

Por último, al llevar la reacción a 75 °C la conversión del blanco de reacción se elevó hasta 66,9% y el efecto del catalizador se ve disminuido en la conversión (aunque presentó un efecto más apreciable en la selectividad que pasó de 17,1 a 58,9 %), lo que ratifica que la mejor temperatura para estudiar el efecto de los catalizadores y otros aspectos de la reacción en este trabajo es 50 °C, ya que el blanco de reacción no presenta valores tan altos de conversión y permite observar de manera más clara el fenómeno catalítico.

3.3 Seguimiento de la conversión y la selectividad en el tiempo para la oxidación selectiva de ciclohexeno.

El seguimiento de los parámetros de reacción (conversión y selectividades) en el tiempo se realizó para el mejor catalizador (Co-Cu/H 20%) a diferentes temperaturas (25, 50 y 75 °C), como se muestra en la **Figura 26**.

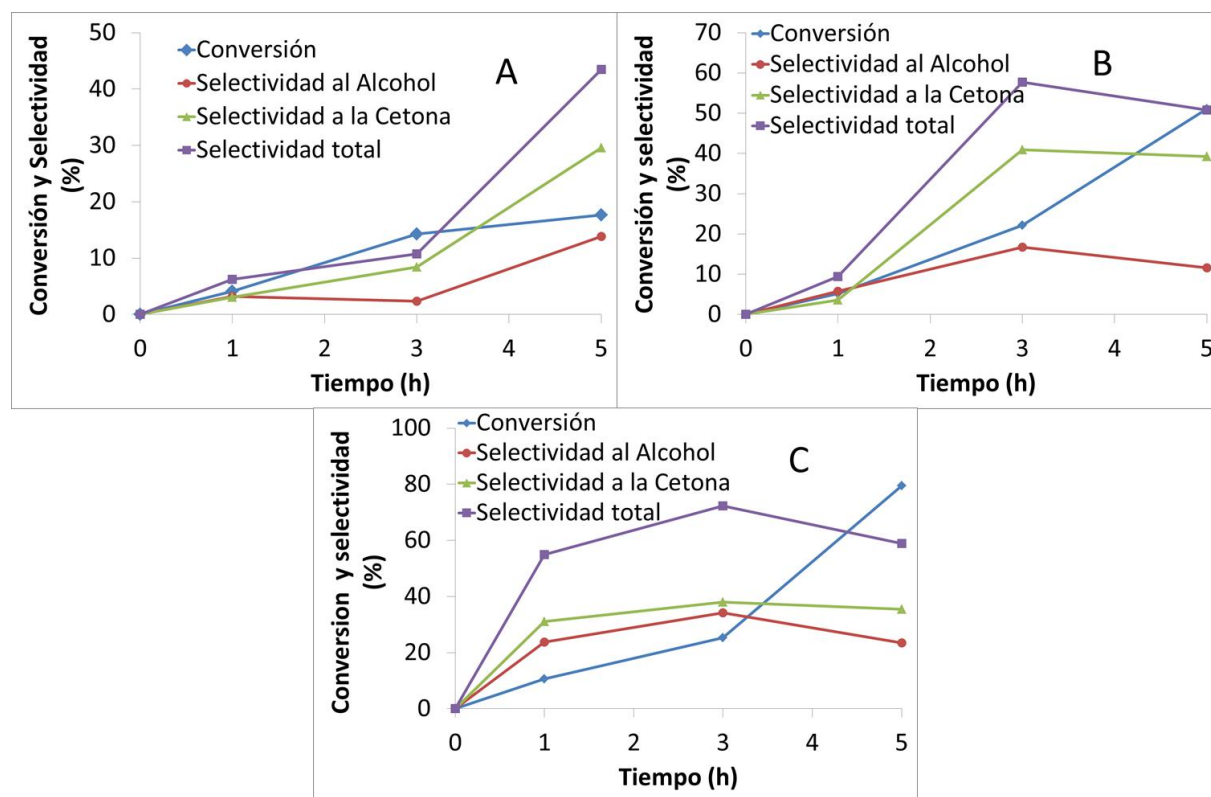


Figura 26. Efecto del tiempo de reacción en la oxidación selectiva de ciclohexeno. **A)** 25°C, **B)** 50°C y **C)** 75°C. Ensayos realizados a 0,4 MPa de O₂.

En todos los casos la conversión aumentó con el tiempo de reacción, pero la selectividad a 50 y 75 °C disminuyó después de aproximadamente 3 horas de reacción. Se podría sugerir erróneamente que a tres horas de reacción se pueden realizar los ensayos catalíticos; sin embargo, la conversión para este tiempo no supera en ninguno de los casos el 20%, un valor bajo para la reacción.

A 25 °C se observó un comportamiento distinto con respecto a las otras temperaturas, ya que no se observó la caída de la selectividad hacia las moléculas de interés, lo que indica que elevar la temperatura ocasiona un aumento de las reacciones colaterales entre los productos de reacción, evidenciándose caídas en las selectividades a 50 y 75 °C. Se podría pensar que 25 °C es una temperatura óptima para realizar los ensayos catalíticos, pero los valores de conversión fueron demasiado bajos para la reacción.

Los valores de selectividad, para la mayoría de los catalizadores, no superaron el 50% a 5 horas de reacción, esto puede indicar que los productos de reacción deseados están reaccionando nuevamente para dar otros compuestos, no detectados por cromatografía de gases, es decir, productos no volátiles. En este sentido, se realizaron pruebas de HPLC-MS para determinar si se formaron productos diferentes de los esperados para la oxidación selectiva de ciclohexeno (ciclohexenona y ciclohexenol).

Una muestra de la reacción catalizada por Cu-Co/H (20%) a 50 °C fue saturada con nitrógeno, para retirar los productos volátiles, y posteriormente inyectada en el cromatógrafo líquido (HPLC), utilizando una mezcla de metanol/agua al 50:50 en volumen. Se evidenció la aparición de varias señales en el cromatograma, lo que indica la formación de sustancias no volátiles; además, el análisis por espectrometría de masas muestra picos con relación m/z elevada (800-920), evidenciándose que existe la formación de sustancias no volátiles cuyo peso molecular sugiere la presencia de polímeros probablemente procedentes de la eterificación de los productos de reacción, por efecto del acidez de los catalizadores, resultado que se muestra en la **Figura 27**.^[8] En este sentido, *F. Farzaneh y colaboradores* ^[8] encontraron que zeolitas fuertemente ácidas, impregnadas con metales de transición, pueden oxidar el ciclohexeno hasta 2-ciclohexenil-eter (**Figura 2**), con conversiones que oscilan entre el 27 y el 51% y selectividades hacia el éter de hasta 98%, con una clara relación entre la acidez del sólido y el tiempo de reacción transcurrido.

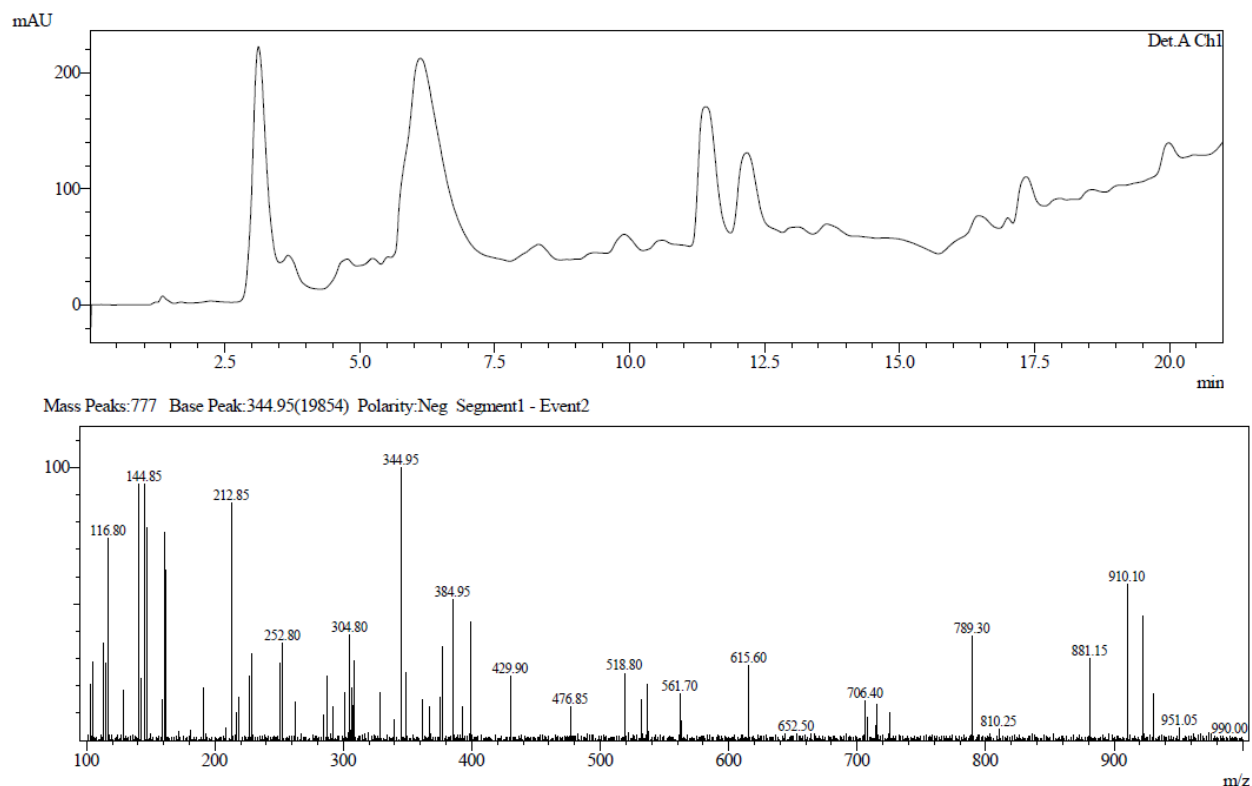


Figura 27. Resultados de HPLC-MS del ensayo catalítico a 50 °C con el sólido Co-Cu/H (20%).

Asumiendo que la carga de las moléculas ionizadas es de 1, la relación m/z (920) que se encontró en el espectro de masas, podría corresponder a polímeros de hasta 8 anillos que pueden estar en forma de éteres formados a partir de la molécula de ciclohexenol.

3.4 Efecto del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno.

Para determinar la influencia que tiene el mineral de arcilla, utilizado como soporte, se prepararon catalizadores de Co-Cu soportados sobre alúmina (Sigma-Aldrich, 155 m²/g, malla 150 y grado estándar de pureza) y sílice (Sigma-Aldrich, 500 m²/g, malla 250 y grado estándar de pureza), por medio de impregnación húmeda con una carga de fase activa del 20% y una relación molar de 1:1 en todos los casos (**Figura 28**). Además, se probaron los óxidos máxicos (Óxidos preparados en ausencia de soportes), como se muestra en la **Tabla 13**.

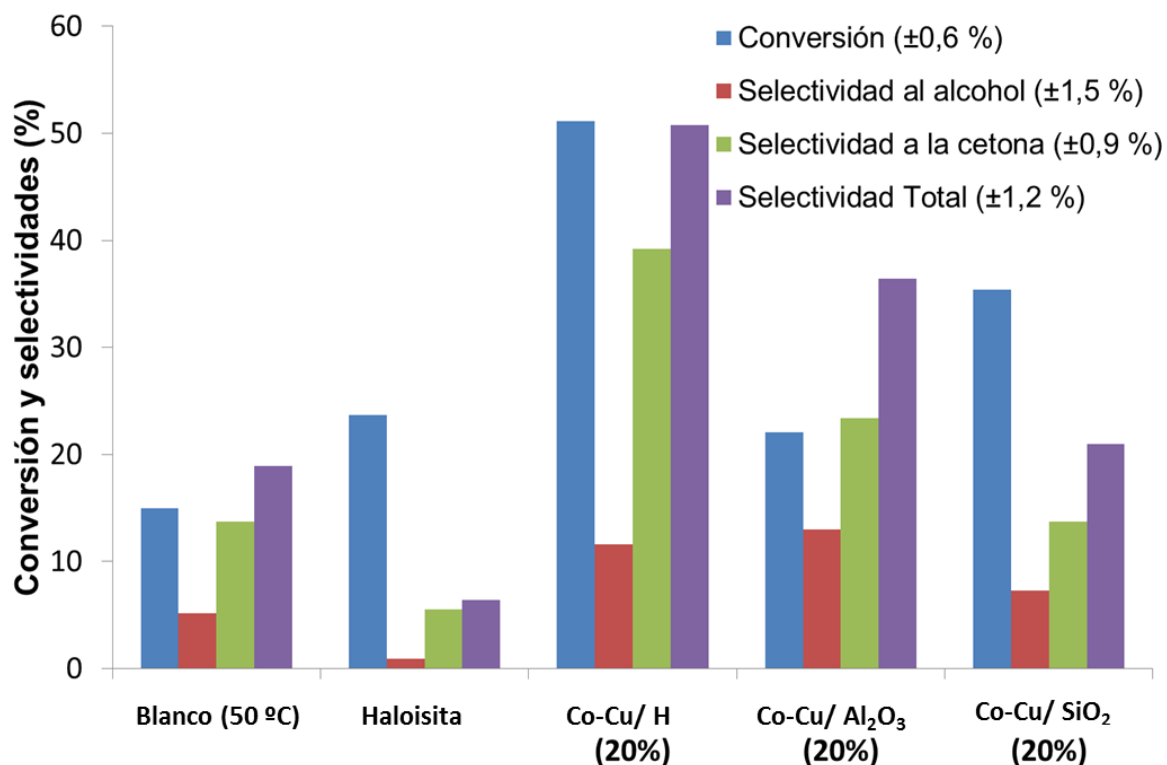


Figura 28. Efecto del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Tabla 13. Efecto de los óxidos másicos de cobalto, cobre y cobaltato de cobre en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂ y 0,200 g de sólido.

Catalizador	Conversión (±0,6%)	Selectividad		
		Alcohol (±1,5%)	Cetona (±0,9%)	Alcohol + Cetona (±1,2%)
Blanco de reacción (sin catalizador)	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	23,7	0,9	5,5	6,4
Co-Cu/ H (20%)	51,1	11,6	39,2	50,8
CuO*	32,0	10,8	21,0	31,8
Co ₃ O ₄ *	36,4	7,2	16,5	23,7
CuCo ₂ O ₄ *	42,8	18,7	21,6	40,3

*Óxidos másicos preparados en ausencia de soporte, a partir de los iones metálicos y bajo condiciones similares a las empleadas para los catalizadores soportados.

El mineral de arcilla tipo 1:1 puede exponer las dos caras, tanto de alúmina como de sílice, al medio de reacción, lo que es una ventaja al tratar de utilizar alúmina o sílice como soportes por separado; Además, la haloisita presentó una morfología nanotubular que facilita los fenómenos difusionales y aporta en la selectividad de la reacción por el impedimento estérico que pueden presentar los nanotubos hacia moléculas muy grandes.^[20,129] Es importante resaltar los comportamientos que presentaron estos soportes; el catalizador Cu-Co/Al₂O₃ mostró menor conversión que el Co-Cu/SiO₂, pero a su vez presentó mayor selectividad hacia las moléculas de interés (ciclohexenol y ciclohexenona) que el soportado sobre sílice, esto puede ser debido a la presencia de grupos Al-OH (acidez) que facilitan la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, influyendo directamente en la selectividad de la reacción como ya ha sido documentado.^[8,9,13]

Es difícil atribuir a una sola propiedad del soporte las diferencias encontradas, hay que recordar que la arcilla es natural y su composición elemental puede influir en estas características, presentando fenómenos de dopado con hierro y titanio presentes de manera natural en pequeñas cantidades (capítulo 2, **Tabla 4**). La porosidad de los materiales es distinta y en últimas las propiedades ácidas influyen la reacción.^[8-9]

De otro lado, los óxidos de cobalto y cobre másicos presentaron actividad en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno (**Tabla 13**); sin embargo, hay que tener en cuenta que al usar igual cantidad de catalizador en los ensayos se utilizó una mayor carga de metal que para los catalizadores soportados.

El óxido de cobalto presentó mayor conversión y menor selectividad que el óxido de cobre. El Co₃O₄, por la facilidad que presenta para ceder el oxígeno, puede seguir oxidando las moléculas ya formadas, lo cual probablemente justifica la poca selectividad mostrada por este óxido másico. Aunque la selectividad de una reacción puede controlarse con parámetros como la temperatura y la concentración de agente oxidante, la naturaleza del catalizador es, sin lugar a dudas, la principal razón de la orientación preferente de una reacción.^[6,18,27,36]

Cuando se ensayó el cobaltato de cobre (CuCo₂O₄) másico, se observó un aumento de la conversión con respecto al óxido de cobalto y al óxido de cobre, y una mejora de la selectividad hacia las moléculas de oxidación parcial, lo que muestra el efecto cooperativo que existe entre los iones metálicos cobalto y cobre.

Por otra parte, se evidenció que soportar la fase activa induce a un aumento de las propiedades catalíticas como se muestra en la **Tabla 13**. El catalizador de Co-Cu/H (20%) presentó las mejores propiedades catalíticas, incluso comparado con sólidos másicos que tienen 5 veces el contenido de fase activa, lo que puede explicarse a partir de los efectos favorables del soporte en cuanto a la reducción del tamaño de partícula del óxido mixto soportado (capítulo 2, **Tabla 5**) y a las distintas propiedades (acidez, textura, morfología) conferidas por el mineral de arcilla.

3.5 Efecto de la acidez del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno

Existen varias publicaciones del estudio de las propiedades básicas de hidrotalcitas en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. *J.M. Fraile y colaboradores* demostraron que sólidos predominantemente básicos tienen preferencia a oxidar por epoxidación las moléculas orgánicas con presencia de insaturaciones.^[130]

Además, existe documentación que muestra la influencia de las propiedades ácidas en la orientación de la selectividad de la reacción hacia la vía alílica. *F. Farzaneh y colaboradores*^[8] propusieron una vía de reacción donde afirman que la oxidación del carbono alílico ocurre por influencia del aumento de la acidez del catalizador; en este mismo sentido, *Leibovich y colaboradores*^[9] mostraron que un intercambio de plata monovalente por calcio divalente en la zeolita NaX ocasionó un incremento en la acidez e influyó la oxidación selectiva de ciclohexeno hacia los productos de oxidación alílica en detrimento de la epoxidación. La acidez tipo Bronsted de los sólidos puede estabilizar el carbanión que se forma de la sustracción del hidrógeno alílico, lo que facilita la transferencia del oxígeno desde el sitio activo sin afectar la insaturación de la molécula de ciclohexeno.^[8-9] Por estas razones se realizó el estudio de las propiedades ácidas del soporte y algunos catalizadores para determinar su efecto en la reacción.

A la haloisita natural se le realizaron dos procedimientos separados con el objetivo de modificar las propiedades ácidas del material:

- 1) Se sometió el sólido a un proceso de intercambio con una solución de NaCl 1M por 8 horas, posteriormente se lavó el sólido hasta fin de cloruros.
- 2) Se sometió el sólido a un tratamiento con ácido clorhídrico 1 M por 8 horas, posteriormente se lavó el sólido hasta fin de cloruros.

Los resultados de los ensayos catalíticos con los sólidos finales se muestran en la **Figura 29**. Con un tratamiento de homoionización con sodio se observó una leve disminución de la conversión, pero una significativa ganancia en la selectividad. Al realizar un tratamiento ácido sobre la haloisita se muestra un aumento de la conversión, pero una pérdida total de la selectividad.

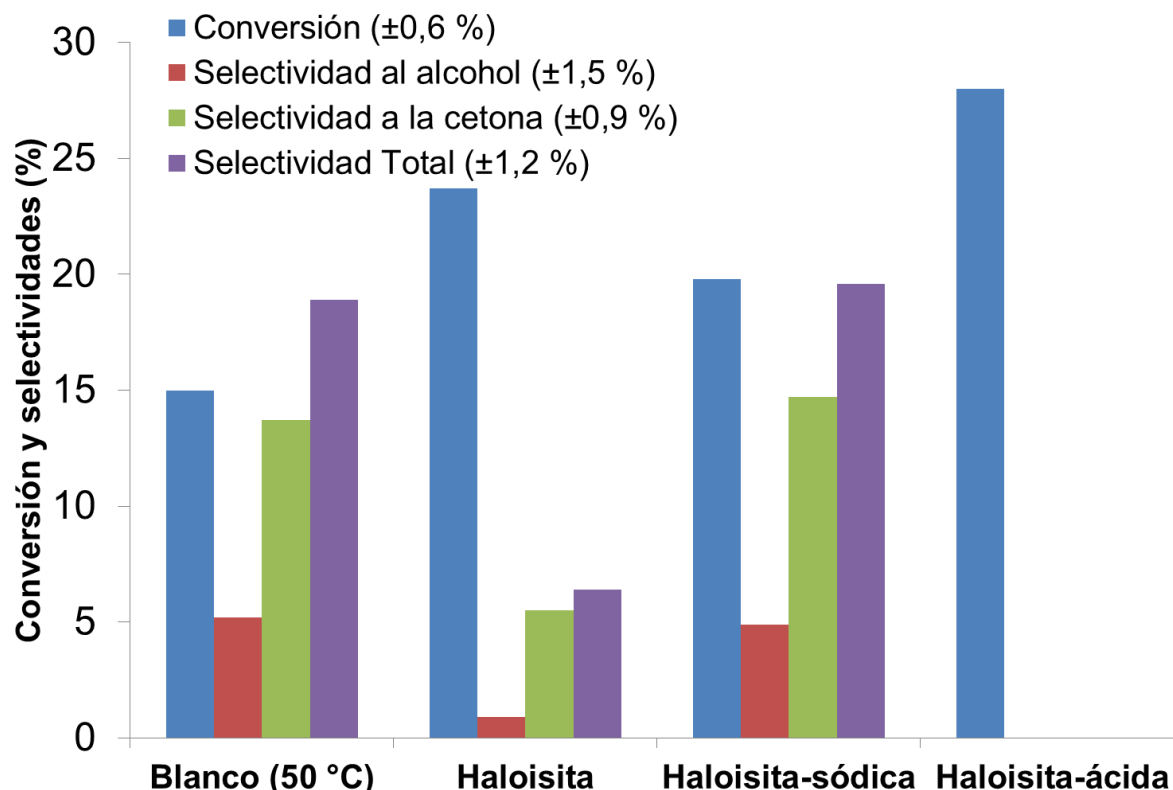


Figura 29. Efecto de la acidez del soporte en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50°C y 0,4 MPa de O₂.

En el caso de la haloisita sódica el tratamiento conduce a la reducción de la acidez como se observa en la **Tabla 14**, conllevando a una disminución leve de la conversión. Esto se explica porque al existir menor cantidad de sitios ácidos la reacción de eterificación pierde fuerza, llevando la reacción hasta la producción de ciclohexenol y ciclohexenona; sin embargo, el cambio en la selectividad no quiere decir que a menor acidez se vea favorecida la oxidación vía epóxido, ya que en la cromatografía de gases no se observa la aparición de nuevas señales debidas al epóxido o sus derivados (**anexo B**).

Tabla 14. Acidez total determinada por TPD-NH₃ (método mostrado en el **anexo C**) para la haloisita, haloisita-Na, haloisita-H y los sólidos Co/H, Cu/H Co-Cu/H (10%). Se compara con acidez de la alúmina neutra y la alúmina ácida.

Sólido	Acidez (U.A.)	Conversión	Selectividad total
Haloisita	100	23,7	6,4
Haloisita-sódica	21	19,8	19,6
Haloisita-ácida	116	28	-
Alúmina neutra*	71	-	-
Alúmina ácida*	125	-	-
Cu/H (10%)	22	27,3	29,2
Co/H (10%)	269	27,6	23,3
Co-Cu/H (10%)	-	-	-

* Sigma-Aldrich, 155 m²/g, malla 150 y grado estándar de pureza

Cuando se realizó el tratamiento ácido del mineral de arcilla se observó un aumento de la conversión del ciclohexeno, pero la selectividad de los compuestos de interés es nula, y los compuestos de la epoxidación no aparecen en el análisis por cromatografía de gases. Esto podría deberse al aumento de las reacciones de eterificación de los compuestos de interés por aumento de la acidez del sólido, ya que se conoce que sólidos ácidos pueden llevar a cabo reacciones de isomerización y eterificación.

Al igual como lo propone *F. Farzaneh y colaboradores*^[9] (**Figura 2**) en este trabajo se planteó que la acidez está dirigiendo la reacción vía oxidación alílica, pero la oxidación no se detiene en los compuestos de interés (ciclohexenona y ciclohexenol), siguiendo hacia productos de polimerización. Por HPLC-MS (**Figura 27**) se observó la aparición de compuestos de alto peso molecular que sugiere, por la naturaleza de las sustancias trabajadas, que se trata de compuestos de polimerización de los productos formados.^[9]

De otro lado, se puede estar presentando una competencia entre las reacciones de isomerización del ciclohexeno y la oxidación selectiva de ciclohexeno, por efecto de la acidez del sólido y el sitio activo. Cuando se tiene la haloisita como catalizador predominan los sitios ácidos, por lo que la reacción de isomerización tomaría más fuerza y esto explicaría la baja selectividad hacia los productos de reacción en relación con el valor de conversión.^[124] Cuando se incorporan los óxidos metálicos de Co y/o Cu se presentó un aumento de la selectividad, lo que se explica porque existe mayor número de sitios activos que llevan a cabo la reacción de oxidación selectiva.

La determinación de acidez por el método de adsorción- desorción de amoníaco se presenta en la **Tabla 14**. La haloisita presentó un comportamiento ácido comparado con la alúmina neutra, sin embargo presentó menor acidez que la alúmina ácida. El sólido de Cu/H (10%) presentó una menor acidez que el soporte, esto es debido al anclaje de las especies de óxido de cobre en los sitios ácidos, lo que ocasiona que las moléculas de amoníaco se adsorban en menor cantidad; sin embargo, al evaluar la acidez del sólido de cobalto se presenta un aumento de acidez del material, esto concuerda con la literatura donde el cobalto es un ácido de Lewis fuerte que tiene la capacidad de formar complejos con el amoníaco.^[131] De todas las series, los catalizadores de óxido de cobalto soportado fueron los que presentaron las selectividades más bajas, ya que pueden llevar los productos de oxidación hacia la eterificación por causa de las propiedades ácidas encontradas, como ya se observó para el sólido de Co-Cu/H (20%) por HPLC-MS.

3.6 Efecto del uso de solventes en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno

Para realizar los ensayos catalíticos y estudiar el efecto de las cargas de metal, el tiempo de reacción y el efecto del soporte, se eliminó el uso de solventes en la reacción, es decir, se utilizó el ciclohexeno como reactivo y solvente a la vez. Para determinar la influencia del uso de solventes en el rendimiento catalítico, se seleccionaron los dos solventes más utilizados según la literatura: el diclorometano y el acetonitrilo.^[18,27,36]

En la **Figura 30** se muestra que efectivamente existe una influencia al usar un solvente en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. El diclorometano presentó el mejor desempeño de la reacción, seguido del acetonitrilo.

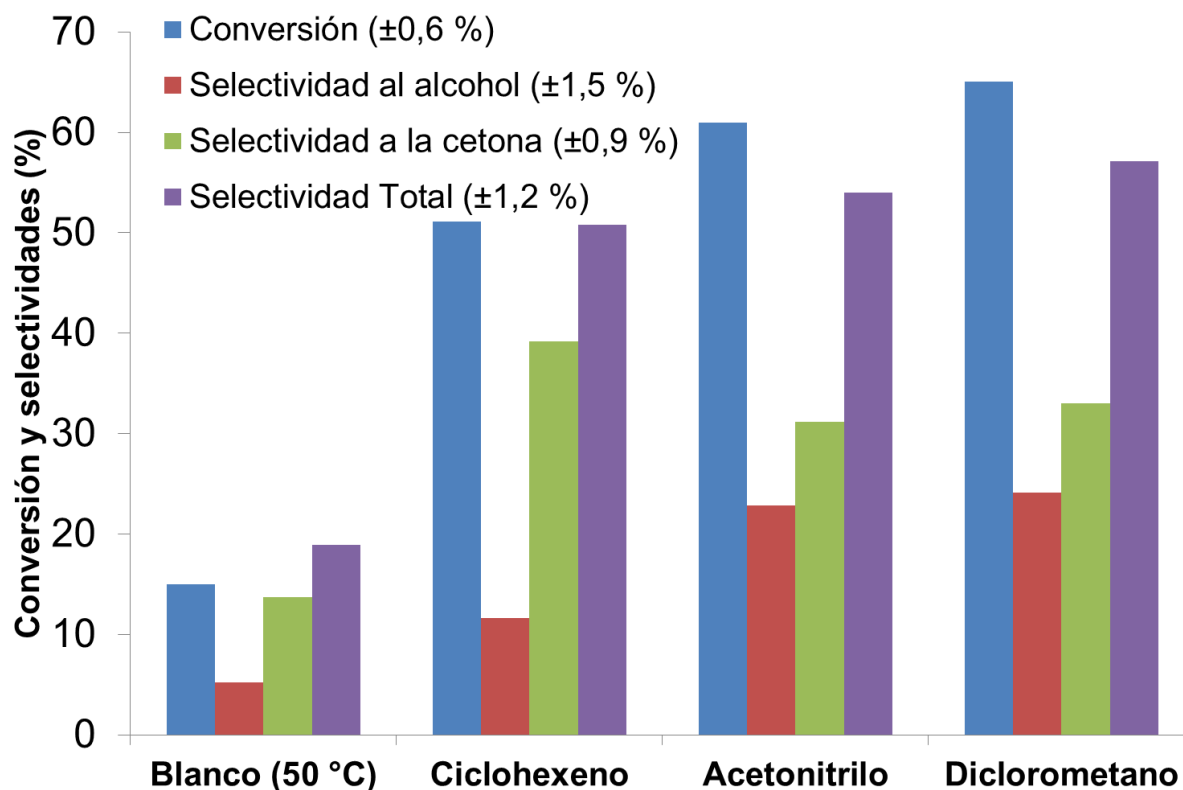


Figura 30. Efecto del uso de diclorometano y acetonitrilo como solventes en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Se utilizó Co-Cu/H (20%) como catalizador en todos los ensayos a 50°C y 0,4 MPa de O₂, 2mL de ciclohexeno y 18 mL del disolvente.

En comparación con el ciclohexeno, cuando se utilizó un solvente se observaron mejores rendimientos, ya que se trabajó con concentraciones en la cual la superficie del catalizador no se somete a condiciones de saturación que pueden desactivar o reducir las propiedades catalíticas del sólido.

Las diferencias entre el diclorometano y el acetonitrilo son mínimas, pero se atribuye un menor desempeño al acetonitrilo porque éste es un solvente que puede coordinar los sitios activos (iones metálicos de los óxidos) y evitar el acercamiento de las moléculas oxidantes.^[37] M. Salavati-Niasari^[37] y colaboradores encontraron que, para catalizadores compuestos de complejos orgánicos de metales de transición soportados sobre alúmina, existe una relación entre el solvente utilizado y la conversión de ciclohexeno, es así como para este sistema de reacción se encontró el siguiente orden de desempeño: diclorometano>cloroformo>metanol>acetonitrilo con respecto a la conversión y la selectividad, siendo en todos los casos la ciclohexenona la molécula de mayor formación.

3.7 Efecto de la incorporación de un tercer metal en la fase activa de Co-Cu.

Buscando mejorar los valores de conversión y selectividad del mejor catalizador, se incorporó a la fase activa un tercer metal, de un lado manganeso, pues los informes de literatura muestran que es un metal de transición que proporciona conversiones

elevadas, y de otro lado, el oro porque es el metal con las mejores propiedades para oxidación a bajas temperaturas.^[10,21,37,38] Los catalizadores fueron sintetizados por medio de impregnación húmeda, el sólido Co-Cu-Mn/H (20%) tiene una carga de metal total de 20 % en peso y una relación molar de 1:1:1 entre los metales. El sólido Co-Cu-Au/H tiene una carga de metal total de 1 % en peso y una relación molar de 1:1:1 entre los metales.

Al incorporar manganeso al catalizador de Co-Cu/H (20%), se observó (**Tabla 15**) un leve aumento en la conversión y en la selectividad (de 51,1 a 56,8% en conversión y de 50,8 a 54,6% en selectividad). El manganeso posee más estados de oxidación que el cobre y que el cobalto, por lo que puede llevar a cabo reacciones en donde se requiera un sistema redox como fase activa. Además, es sabido que el manganeso también puede formar espinelas al igual que el cobalto, por lo que puede transferir el oxígeno de igual manera en reacciones de óxido-reducción; sin embargo, es difícil atribuir a una especie en específico la actividad, ya que hay muchas combinaciones de fases que se pueden formar, en especial con el manganeso presente (AMn₂O₄ Con A: Cu²⁺ o Co²⁺, Co₃O₄, CuO, Mn₂O₄, MnO, Mn₃O₄).

Tabla 15. Efecto de la incorporación de un tercer metal en el sistema Co-Cu/H para la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Catalizador	Conversión (±0,6%)	Selectividad		
		Alcohol (±1,5%)	Cetona (±0,9%)	Alcohol + Cetona (±1,2%)
Blanco de reacción (sin catalizador)	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	23,7	0,9	5,5	6,4
Co-Cu/ H (20%)	51,1	11,6	39,2	50,8
Co-Cu-Mn/H (20%)*	56,8	15,2	39,4	54,6
Co-Cu/H (1%)	35,7	12,4	23,9	36,3
Co-Cu-Au/H (1%)**	37,2	13,8	28,0	41,8

*La relación molar es de 1:1:1 (1,33 mmol de cada metal) y la síntesis se realizó por impregnación húmeda.

**la relación molar es de 1:1:1 (0,07 mmol de cada metal) y la síntesis se realizó por impregnación húmeda

Al incorporar oro en el sistema Co-Cu (**Tabla 15**), se observó un leve aumento en la conversión y en la selectividad de la reacción. Sin embargo, se esperaba un mejor desempeño de este catalizador, ya que la fase activa de oro ha sido documentada con mejores rendimientos en esta reacción. El poco rendimiento exhibido por el oro puede deberse al método de síntesis, ya que la mayoría de trabajos en los cuales el oro es la fase activa presentan metodologías en las que se ejerce un control eficiente del tamaño de partícula, lo cual no se logra con el método de impregnación simple. Adicionalmente, se sabe que el oro expresa su máxima capacidad catalítica en reacciones de oxidación, cuando adquiere tamaños de partícula inferiores a 5 nm.

Los resultados de DRX del sistema de Cu-Cu-Mn/H (20%) mostraron señales muy parecidas a las del sistema Co-Cu/H (20%) (**Figura 31**). El óxido de manganeso también puede formar estructuras tipo espinela, es de esperarse que pueda formar un óxido mixto tipo AMn_2O_4 (A: Cu^{2+} , Co^{2+}) con el cobre y con el cobalto; sin embargo, se pueden apreciar óxidos de manganeso (MnO) segregados (■).^[125-126] Las señales debidas a CuO segregado (●), que eran evidentes en el sólido de Co-Cu/H (20%), no se aprecian tan fácilmente en el sólido que contiene manganeso en la fase activa. Esto puede deberse a la incorporación del cobre tanto en la espinela del cobalto como en la del manganeso o ser un fenómeno debido a la reducción de la concentración del cobre.

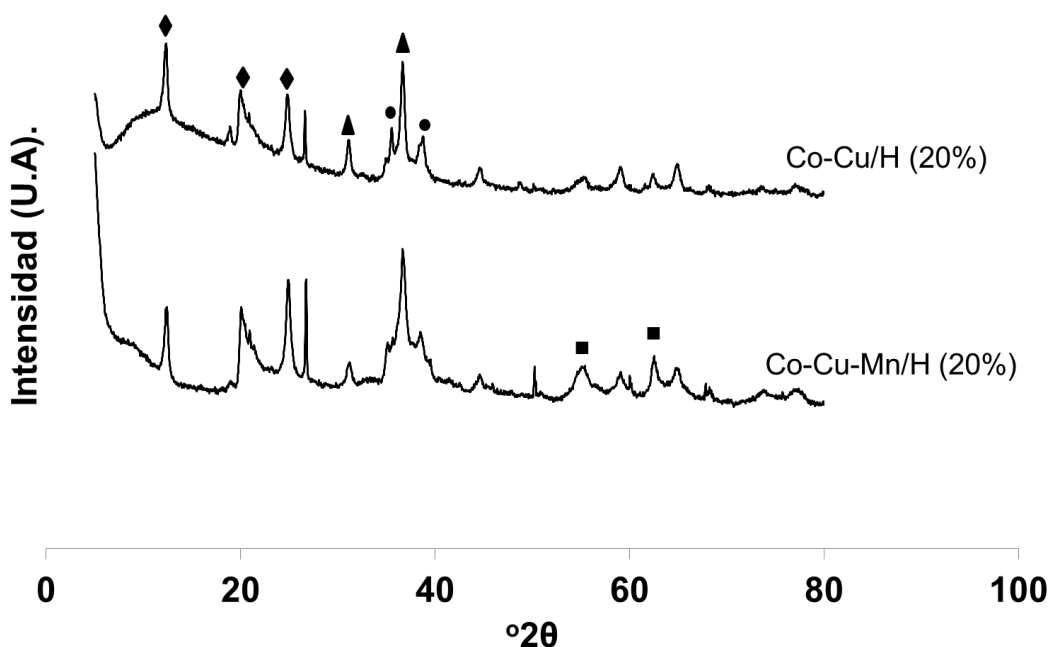


Figura 31. DRX del sólido Co-Cu-Mn/H (20%) comparado con el sólido Co-Cu/H (20%). Las señales corresponden a haloisita (◆), a espinelas de $CuCo_2O_4$, $CuMn_2O_4$ o $CoMn_2O_4$ (▲), óxido de cobre CuO (●) y óxido de manganeso MnO (■).

Los resultados de la reducción a temperatura programada con hidrógeno de Co-Cu-Mn/H (20%) se muestran en la **Figura 32**. El perfil de TPR este sólido presentó una gran complejidad para su interpretación en razón al elevado número de posibles combinaciones de diferentes estados de oxidación tanto del manganeso como del cobre o del cobalto, y al número de fases mixtas que pueden estar presentes como se señaló en el análisis de DRX. Sin embargo, pudo establecerse que la región por debajo de 250 °C está relacionada con la reducción de especies Mn^{4+} a Mn^{3+} , mientras que la señal cercana a 270 °C corresponde a la transformación de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 . La última señal (entre 300 °C y 320 °C) posiblemente corresponda a la reducción del óxido mixto de $CuCo_2O_4$; no obstante, en esta región puede presentarse la superposición de señales tanto del cobalto como del manganeso en sus formas tipo espinela y óxidos mixtos de la forma AMn_2O_4 donde A puede ser Co^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} .^[126]

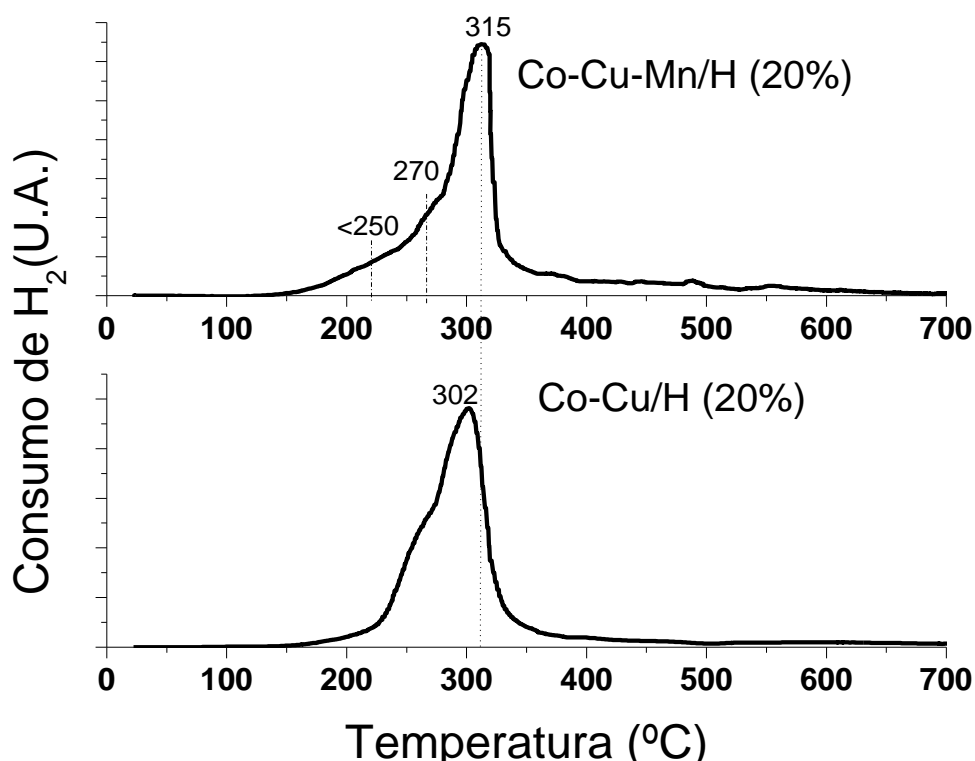


Figura 32. Resultados de reducción a temperatura programada del sólido Co-Cu-Mn/H (20%) comparado con el sólido de Co-Cu/H (20%).

Sin embargo, la temperatura de máxima reducción del sólido está por encima del catalizador de Co-Cu/H (20%), tal como se aprecia en la **Figura 32**.

Observando los resultados y comparando con la literatura, donde la incorporación de un tercer componente al sistema catalítico conlleva a cambios sustanciales en la actividad catalítica, se podría concluir que la incorporación tanto de oro como de manganeso al sistema catalítico estudiado no ocasionó un impacto muy favorable en los valores de conversión y selectividad.

3.8 Efecto del método de preparación en el catalizador de referencia.

Una de las características principales de los catalizadores de oro es su dependencia del tamaño de partícula, se conoce que a menores tamaños de partícula los catalizadores de oro son más activos, muchos de los óxidos metálicos involucrados en reacciones de oxidación presentan un comportamiento parecido al del oro.^[132]

Al sintetizar el catalizador de Au/H por medio de dos metodologías, una que permite un buen control del tamaño de partícula, como lo es el caso de la precipitación deposición, y otra que ejerce un menor control del tamaño de partícula, como es el caso de la impregnación húmeda, se observaron diferencias tanto en conversión como en selectividad de los catalizadores. Como mostraron los resultados (**Tabla 16**), el oro preparado por medio de impregnación húmeda, presenta actividad catalítica similar a la

del soporte y una selectividad muy baja hacia los productos de interés. Se podría decir que los valores de conversión y selectividad están más influenciados por el soporte que por la fase activa de oro.

Tabla 16. Efecto del método de preparación en los catalizadores de referencia para la oxidación selectiva de ciclohexeno. Los ensayos se realizaron a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Catalizador	Conversión (±0,6%)	Selectividad		
		Alcohol (±1,5%)	Cetona (±0,9%)	Alcohol + Cetona (±1,2%)
Blanco (50 °C)	15,0	5,2	13,7	18,9
Haloisita	23,7	0,9	5,5	6,4
Au/ H-IM (1%)	22,7	2,2	11,5	13,7
Au/H-PD (1%)	43,3	32,3	46,8	79,1

Cuando la síntesis del catalizador de referencia se hizo por medio de precipitación deposición se observó un aumento considerable de la conversión, y más importante aún, la selectividad del catalizador de referencia fue la más alta de todas. Estos valores de conversión y selectividad concuerdan con la literatura y han sido reportados por otros autores.^[10]

Se sabe que el método de precipitación deposición ejerce un mejor control del tamaño de partícula sobre los catalizadores soportados, y es el método que se usa mayoritariamente para la síntesis de catalizadores de metales nobles. El método de síntesis por impregnación húmeda es un método simple para obtener catalizadores soportados, pero no ejerce un mayor control de la dispersión o el tamaño de partícula, tal como se observó en el cálculo del tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer, donde se muestran tamaños promedios muy grandes, del orden de los 40 nm, para los catalizadores de Co y/o Cu soportados, mientras que para el método de precipitación deposición en literatura se han encontrado tamaños de partícula del oro por el orden de los 10 nm o menos.^[132-134]

3.9 Ciclos de reutilización

El catalizador de Co-Cu/H (20%) fue sometido a diferentes ciclos de reutilización como se muestra en la **Figura 33**. Después del primer ciclo de uso el catalizador presentó una leve disminución de la conversión de la molécula de ciclohexeno, además la selectividad hacia la molécula de ciclohexenona disminuye y aumenta la selectividad de la molécula de ciclohexenol, luego se presentó una estabilidad del catalizador hasta el ciclo número 6 de uso, donde nuevamente se presentó una caída de la conversión y aumentos de la selectividad hacia la molécula de ciclohexenol, esto puede ser el resultado de la pérdida de sitios ácidos del catalizador por el uso, lo que ocasiona que se dé un menor porcentaje de conversión, como sucedió con la haloisita sódica, pero a su vez presenta

un mejor desempeño en la selectividad porque no se da lugar a la eterificación del ciclohexenol.

De otro lado, se observó que la selectividad hacia la formación de la ciclohexenona disminuye lo que puede estar asociado al deterioro de los sitios activos del catalizador (óxidos metálicos).

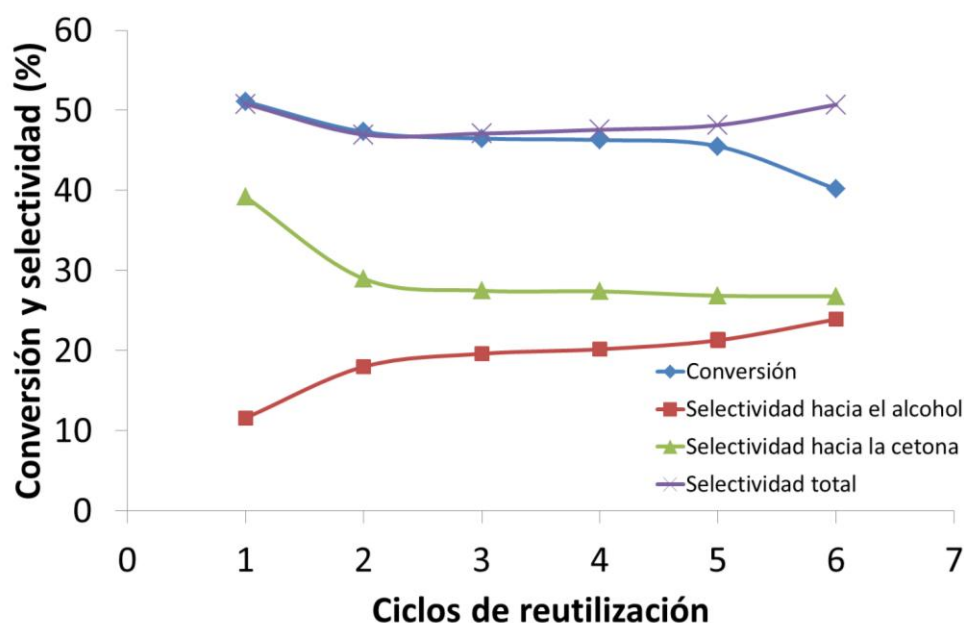


Figura 33. Ciclos de utilización del catalizador de Co-Cu/H 20% en la oxidación selectiva de ciclohexeno. Ensayos realizados a 50 °C y 0,4 MPa de O₂. Para cada ciclo de uso el catalizador se filtró y se secó a 80 °C por 24 horas.

Los ciclos de utilización mostraron que el catalizador no se desactiva con el primer ensayo, lo que se muestra como otro de los beneficios de usar el sistema de Co-Cu/H para la oxidación selectiva de ciclohexeno.

3.10. Análisis de estabilidad del catalizador.

La **Figura 34** muestra los resultados de difracción de rayos X del sólido Co-Cu/H (20%), después de ser sometido a un ensayo catalítico. No se observó la desaparición de las señales de la fase activa de Cobaltato de cobre (▲) mostrando que el catalizador no sufre mayor alteración estructural a causa del ensayo catalítico, es decir que muestra una buena estabilidad.

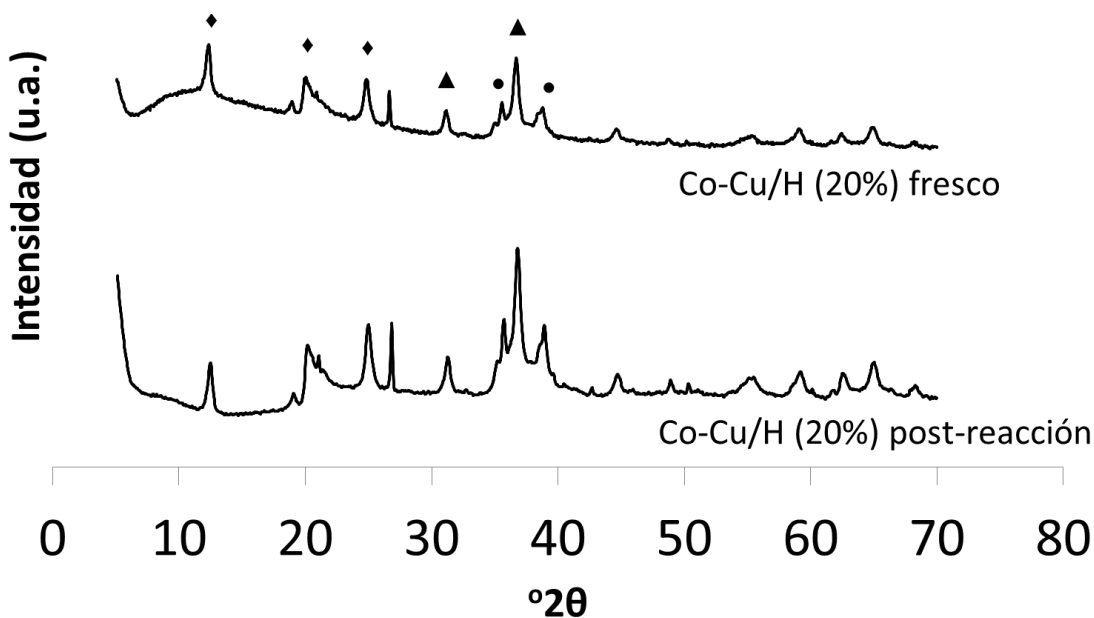


Figura 34. Difracción de rayos X del catalizador Co-Cu/H (20%) fresco y postreacción. Las señales corresponden a la haloisita (♦), la espinela de CuCo_2O_4 (▲) y CuO (●).

4. Conclusiones

Se logró obtener catalizadores activos para la oxidación selectiva de ciclohexeno, hacia la ciclohexenona y el ciclohexenol, en un proceso libre de solventes y en un tiempo de reacción (5 horas) menor que el publicado en muchos trabajos de literatura (8-12 horas). Además, se observó el efecto que tienen distintos parámetros de la reacción como la temperatura (se encontró que la mejor temperatura para la reacción, con este sistema, es de 50 °C) y el tiempo de reacción (las curvas de tiempo de reacción muestran que después de 3 horas se empieza un proceso de pérdida de selectividad hacia las moléculas de interés).

Se demostró que utilizar el mineral de arcilla como soporte presenta más ventajas que usar alúmina o sílice como soportes, ya que la haloisita puede exponer las dos caras al medio de reacción y posee propiedades que los otros soportes no presentan (acidez, textura, morfología). La actividad catalítica de los catalizadores máxicos no supera la actividad del catalizador de Co-Cu/H (20%), demostrando que soportar los óxidos de Co y Cu tiene más ventajas que usarlos directamente, ya que se ven favorecidos los fenómenos de dispersión y se obtiene aporte favorable del soporte a la reacción.

Las propiedades ácido-base de los catalizadores sintetizados juegan un papel importante en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, ya que pueden activar el hidrógeno del carbono alílico y estabilizar el intermediario de reacción. La incorporación de un tercer metal al sistema de reacción no provee una ganancia importante en conversión o selectividad de la reacción, por lo que se puede decir que en el presente trabajo el sistema Co-Cu es quien presenta los mejores resultados en la oxidación selectiva de ciclohexeno hacia ciclohexenona y ciclohexenol.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones generales

Los objetivos propuestos en la presente investigación se orientaron a la obtención de catalizadores activos en la oxidación selectiva de ciclohexeno a partir de óxidos de Co y/o Cu soportados sobre un mineral de arcilla de origen colombiano.

Se realizó la síntesis de los catalizadores soportados, empleando como fase activa óxidos de Co y/o Cu, en todos los casos de sistemas mixtos la relación molar entre los metales fue de 1:1. Estos sólidos fueron evaluados en el ensayo catalítico de la oxidación selectiva de ciclohexeno, encontrándose que el mejor catalizador de la serie sintetizada fue el de Co-Cu/H (20%). Además, los catalizadores fueron comparados con un sólido de referencia (oro soportado sobre haloisita) encontrándose que en términos de conversión los catalizadores de Co-Cu presentan buena actividad.

En dicho contexto y teniendo en cuenta los objetivos planteados en este trabajo, que se encuentran en el capítulo I, podemos resaltar varias conclusiones:

- I. El mineral de arcilla denominado meta-haloisita, de origen colombiano, corresponde a un sólido tipo 1:1, con una morfología determinada por nanotubos encontrándose de forma natural, siendo un sólido predominantemente mesoporoso con diámetro promedio de poro de 110 Å.
- II. Los sólidos sintetizados por medio de impregnación húmeda son predominantemente mesoporosos, y tienen en su composición elemental especies de Co y/o Cu en concentración concordante con las cantidades nominales utilizadas, lo que verifica la simplicidad del método de síntesis.
- III. Los catalizadores presentan en su mayoría tamaños de partícula promedios que oscilan entre los 20 nm y 50 nm, determinados por difracción de rayos X, utilizando la ecuación de Scherrer, lo que indica que el método de impregnación húmeda no ejerce un control estricto sobre el tamaño de partícula de los sólidos sintetizados.
- IV. De la serie de catalizadores sintetizados, los sólidos de la serie del óxido mixto cobaltato de cobre presentan los mejores valores de conversión y selectividad en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno, hacia la ciclohexenona y el ciclohexenol lo que puede atribuirse a las propiedades de reducibilidad del sitio activo.
- V. Se logró disminuir los tiempos de reacción con los catalizadores empleados ya que en la literatura la mayoría de trabajos requieren 8 horas o más,

mientras que en este trabajo se logró realizar la oxidación selectiva de ciclohexeno a 5 horas de reacción.

- VI. Se logró realizar la oxidación selectiva de ciclohexeno libre de solventes y con oxígeno como agente oxidante, obteniéndose buenos valores de conversión y selectividad hacia ciclohexenol y ciclohexenona.

Recomendaciones

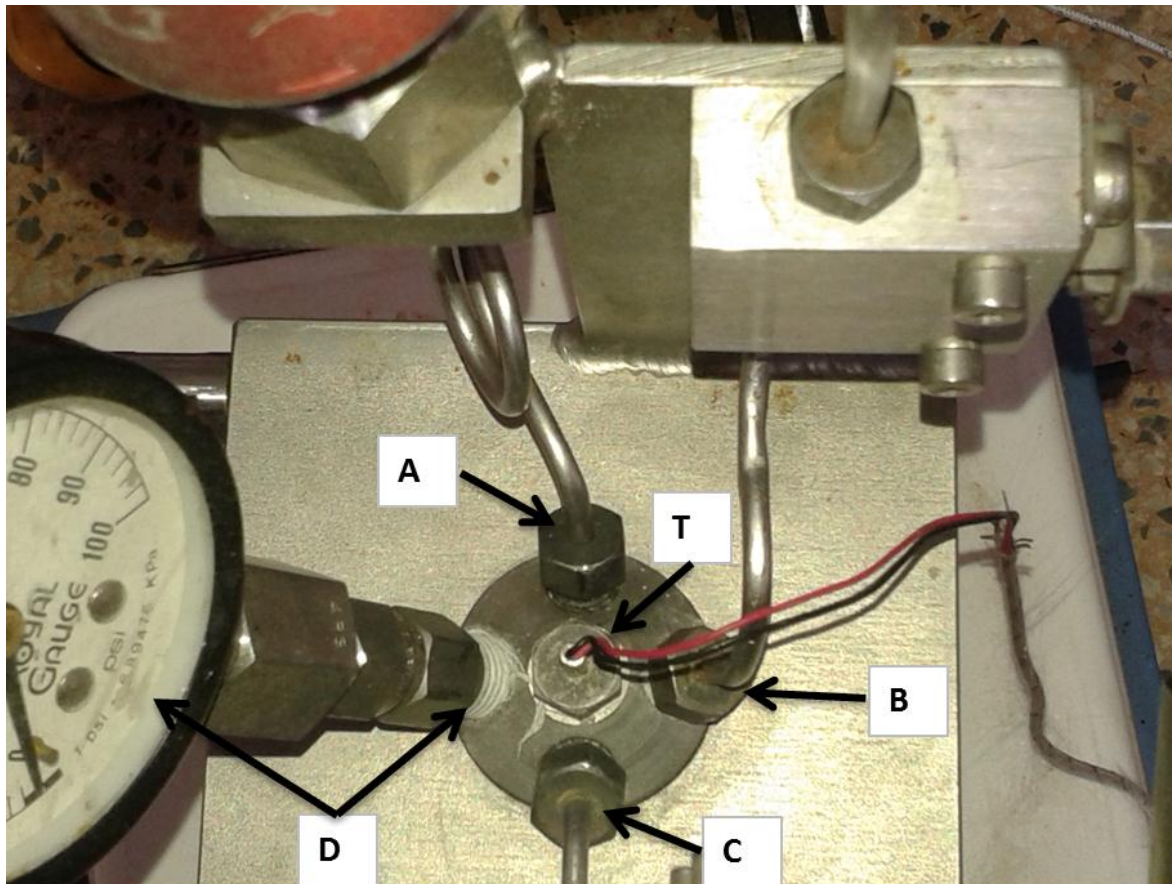
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se plantea para un futuro las siguientes recomendaciones:

- I. Realizar la reacción utilizando como agente oxidante peróxido de hidrógeno, para determinar si hay formación de otros compuestos.
- II. Llevar a cabo la síntesis de los mejores catalizadores mediante el método de precipitación deposición u otro método que permita disminuir en gran medida el tamaño de partícula de los óxidos.
- III. Determinar si existe una relación entre la presión de oxígeno y los valores de conversión de la reacción.
- IV. Realizar una cuantificación de sitios ácidos para el soporte y el mejor catalizador por medio de DRIFT con molécula sonda.

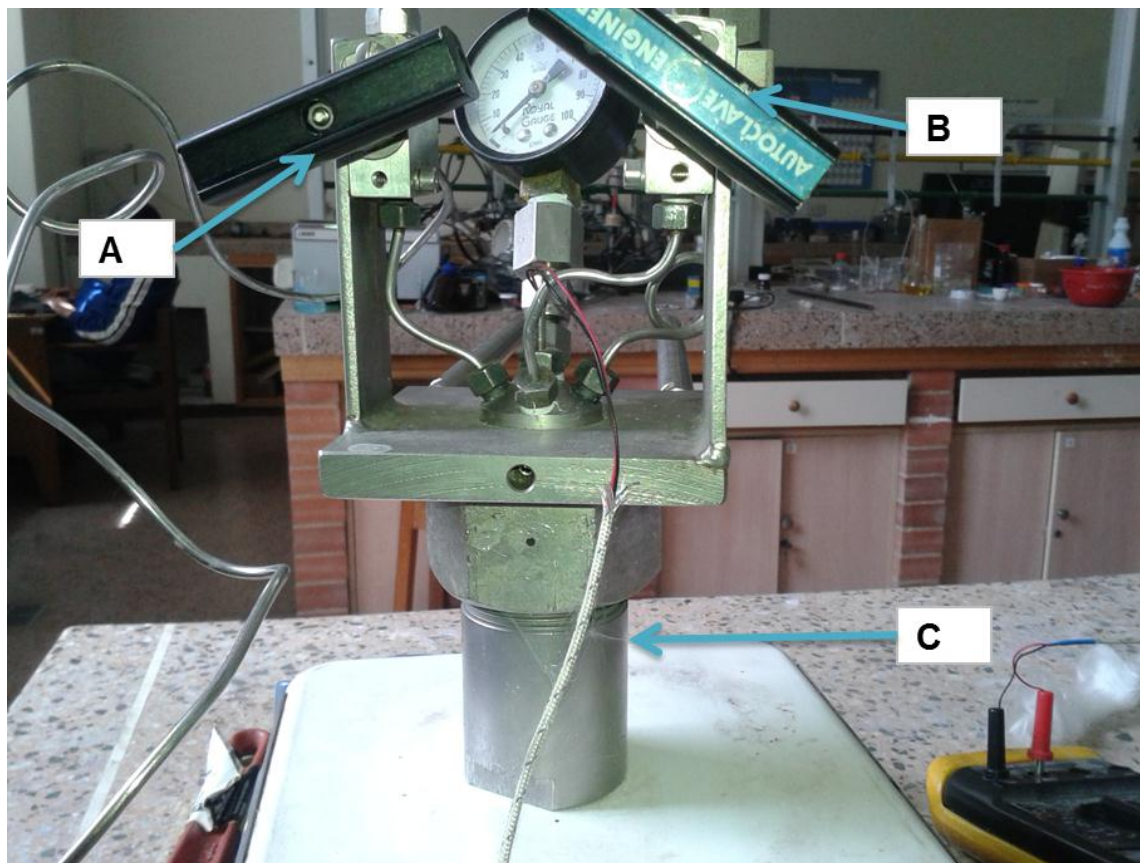
Anexo A: Montaje para la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno



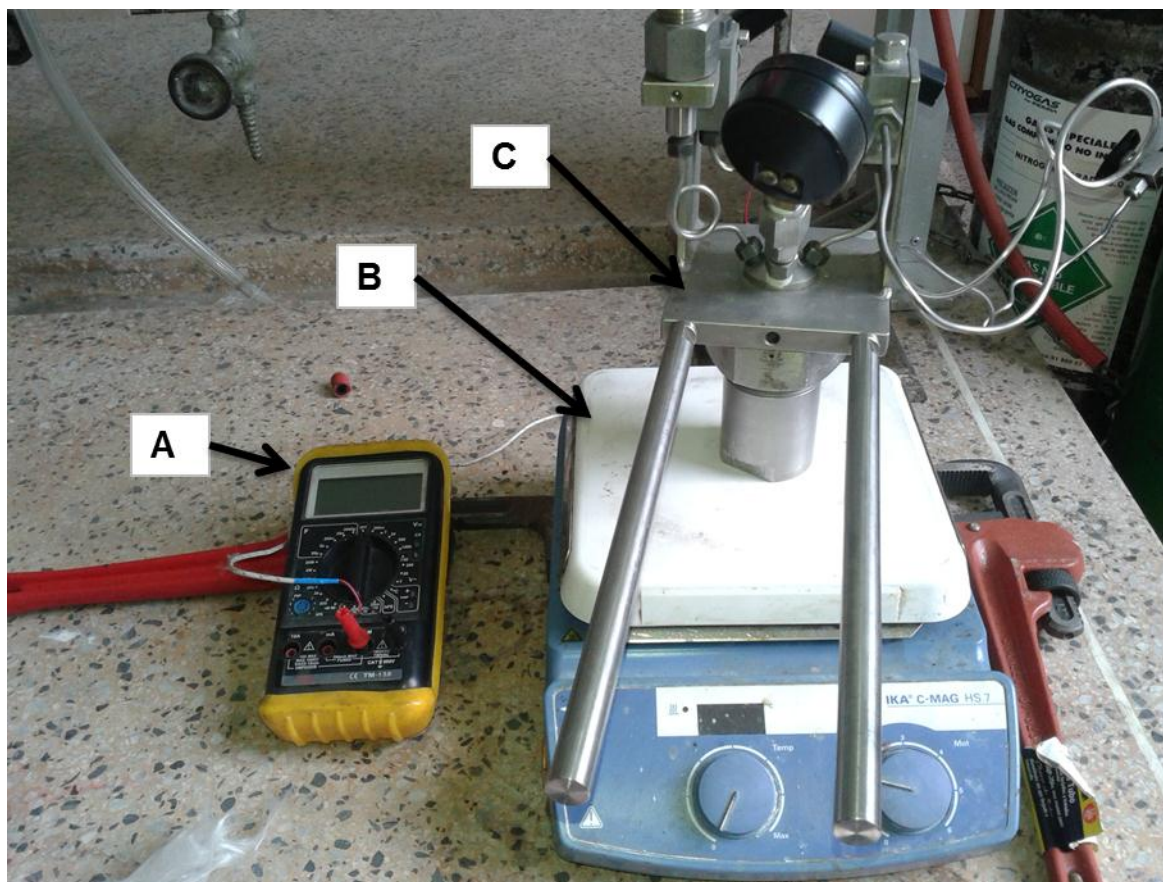
Anexo 1. Reactor tipo autoclave utilizado para los ensayos catalíticos.



Anexo 2. Vista frontal del reactor utilizado para los ensayos catalíticos. **A)** Sensor de presión, **B)** Salida de gases, **C)** Entrada de gases, **D)** Manómetro, **T)** Medida de la temperatura interna del reactor.

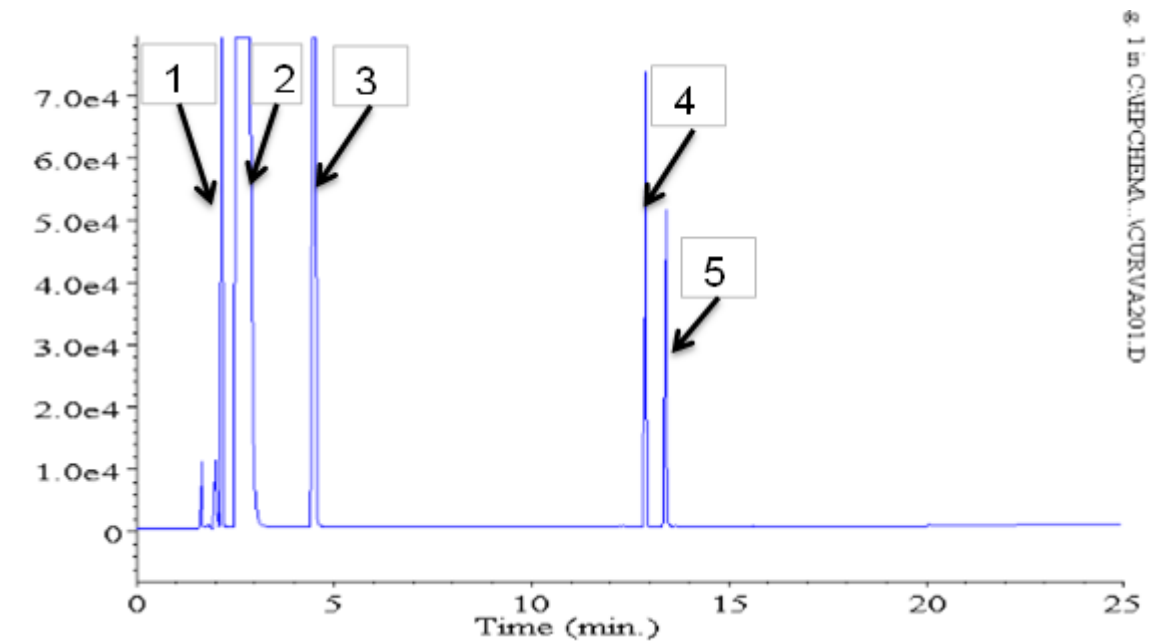


Anexo 3. Reactor tipo autoclave para la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. **A)** Llave de paso para el oxígeno, **B)** Llave de paso para la salida de gases, **C)** Recipiente de reacción (ciclohexeno, agitador y catalizador).

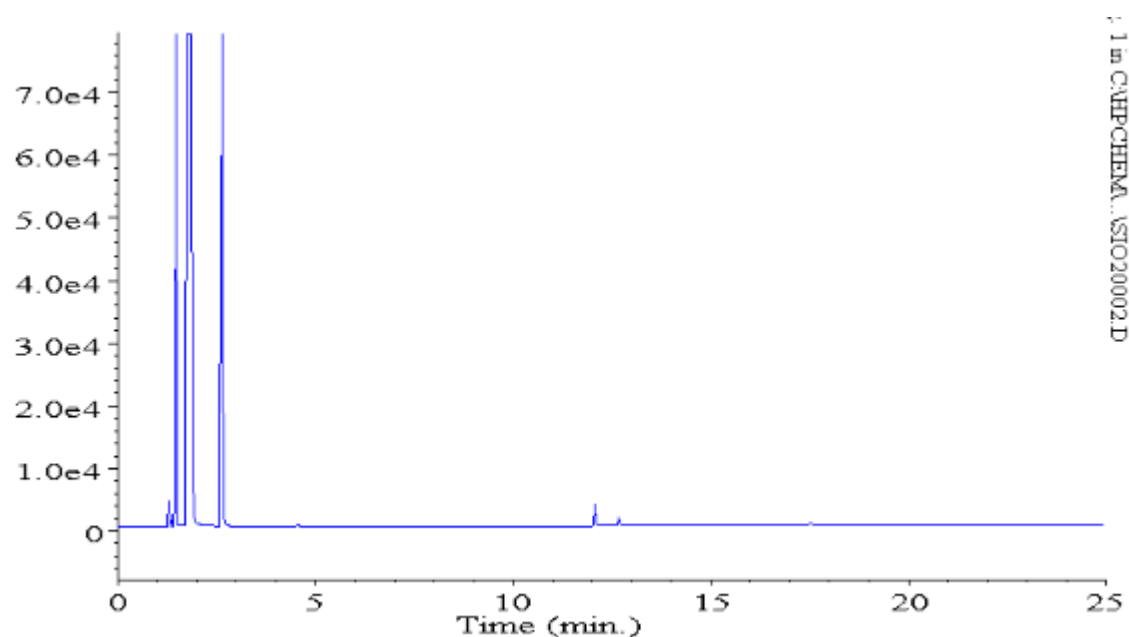


Anexo 4. Sistema de reacción para la oxidación selectiva de ciclohexeno. **A)** Multímetro con termocupla, **B)** plancha de calentamiento y agitación, **C)** Autoclave.

Anexo B. Cromatogramas de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno



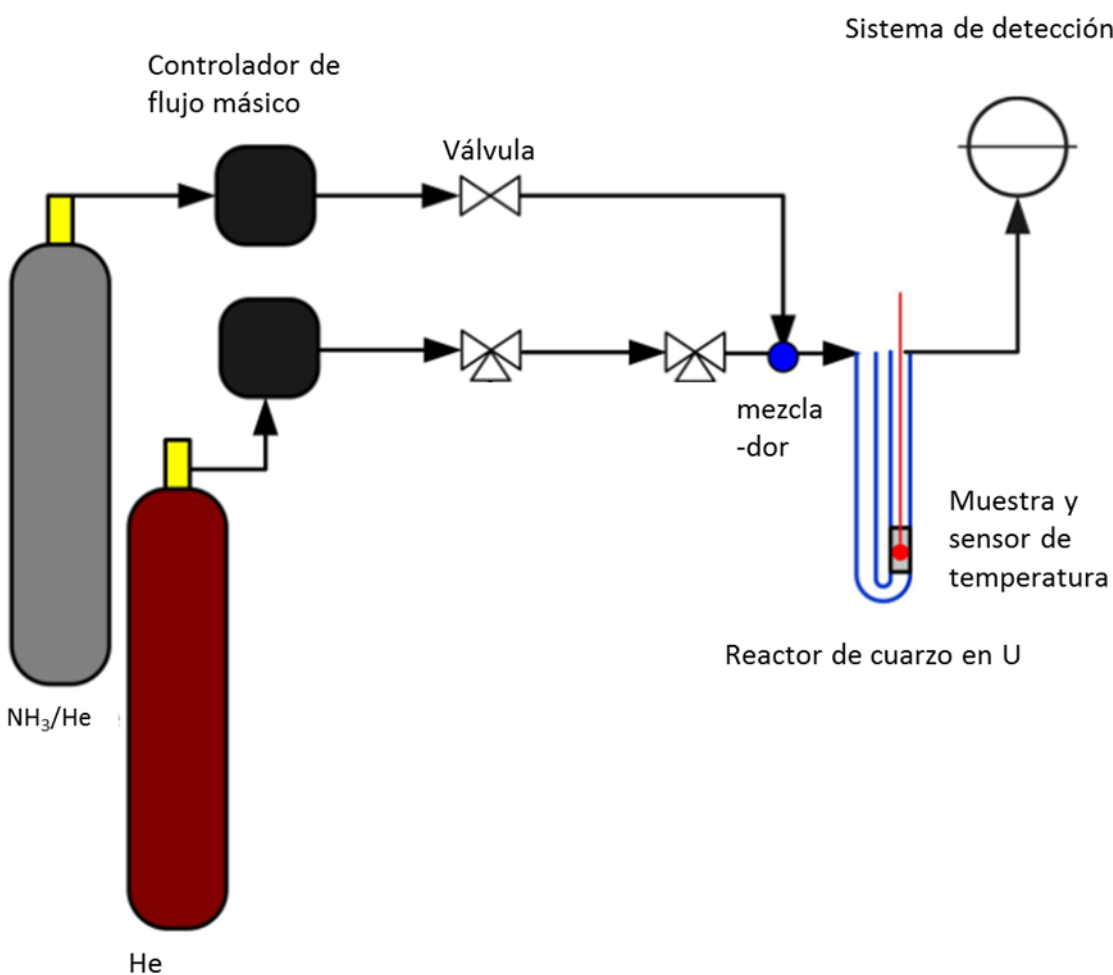
Anexo 1B. Cromatograma del ensayo de la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno. **1)** Señal del ciclohexeno, **2)** Señal del diclorometano, **3)** Señal del tolueno, **4)** Señal de la ciclohexenona, **5)** Señal del ciclohexenol.



Anexo 2B. Cromatograma para el ensayo con halosita realizado a 50 °C y 0,4 MPa de O₂.

Anexo C. Montaje y condiciones del análisis por TPD-NH₃

Para los análisis se colocan aproximadamente 100 mg de muestra, siempre manteniéndose una relación masa/flujo de $100 \text{ mg}/10 \text{ mLmin}^{-1}$ a condiciones estándar, se realizó un pre-tratamiento de la superficie con helio como gas de arrastre y temperatura. La muestra se deja enfriar y se somete a saturación con amoníaco, luego se hace pasar helio como gas de arrastre para retirar el exceso de amoníaco, posteriormente se realiza un calentamiento de la muestra hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 10 K/ min . El amoníaco desprendido se detecta por medio del cambio en la conductividad de una solución acuosa de ácido benzoico, se utiliza un detector de conductividad Vernier-software con intervalo de conductividad de 0 a $2000 \text{ } \mu\text{S/cm}$.



Bibliografía

[1a] R.A. Sheldon, **Industrial Catalytic Oxidations: an Overview**, Studies of Surfaces Science of Catalyst, 66 (1991) 573-594.

[1b] R.A. Sheldon, **Fine Chemicals by Catalytic Oxidation**, chemical engineering conference, (1991) 566-579.

[1c] R.A. Sheldon, **Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Oxidations with Peroxide Reagents**, Topics in Current Chemistry, 164 (1993) 21-43.

[2] E.S. Alexander, G.B. Shul'pin, **Activation of C-H Bonds by Metal Complexes**, Chemical Review, 97 (1997) 2879-2932.

[3] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z. Feng, C. Li, N. Zhou, Z. Gao, **A spectroscopic study on the reaction-controlled phase transfer catalyst in the epoxidation of cyclohexene**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 210 (2004) 197-204.

[4] J. Jian, M. Kun, Z. Yun-feng, C. Shunli, L. Rong, M. Jiantai, **Cobalt salophen complex immobilized into montmorillonite as catalyst for the epoxidation of cyclohexene by air**, Applied Clay Science, 45 (2009) 117-122.

[5] S. Shylesh, P. P. Samuel, A.P. Singh, **Chromium-containing small pore mesoporous silicas: Synthesis, characterization and catalytic behavior in the liquid phase oxidation of cyclohexane**, Applied Catalysis A: General, 318 (2007) 128-136.

[6] R. Luque, S. K. Badamali, J. H. Clark, M. Fleming, D. J. Macquarrie, **Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions**, Applied Catalysis A: General, 341 (2008) 154-159.

[7] H. Weiner, A. Trovarelli, R.G. Finke, **Polyoxoanion-supported catalysis: evidence for a $P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ 9-supported iridium cyclohexene oxidation catalyst starting from $[n Bu_4N]5Na_3[(1,5-COD)Ir-P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$** , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 191 (2003) 253-279.

[8] F. Farzaneh, S. Sadeghi, L. Turkian, M. Ghandi, **The oxidation of alkenes in the presence of some transition metal elements exchanged with zeolites**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 132 (1998) 255-261.

[9] H. Leibovich, C. Aharoni, N Lotan, **Silver Supported on Zeolite as Catalyst for the Oxidation of Olefins**, Journal of Catalysis, 87 (1984) 319-324.

[10] C. Zhen-Yu, Z. Ming-Qiao, D. Huan, L. Yi, M. Jian-Xin, C. Xin-Zhi, H. Chao-Hong, **Halloysite Nanotubes Supported Gold Catalyst for Cyclohexene Oxidation with Molecular oxygen**. Advances in Chemical Engineering and Science, 1 (2011) 15-19.

- [11] P. Noheda, G. García, M. Pozuelo, B. Herradón, **Chemo-enzymatic Synthesis of Chiral Cyclic Compounds: Efficient Kinetic Resolution of 2-Bromo-2-Cyclohexenol**, *Tetrahedron: Asymmetry*, 7 (1996) 2801-2804.
- [12] P. March, M. Escoda, M. Figueredo, J. Font, E. García, S. Rodríguez, **New, highly efficient syntheses of *rac*-, (*R*)- and (*S*)-4-hydroxy-2-cyclohexenone**, *Tetrahedron: Asymmetry*, 11 (2000) 4473–4483.
- [13] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik, B.C. Ray, **Mechanistic study of cyclohexene oxidation and its use in modification of industrial waste organics**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (2006) 12–20.
- [14] H. Weiner, A. Trovarelli, R. G. Finke, **Expanded product, plus kinetic and mechanistic, studies of polyoxoanion-based cyclohexene oxidation catalysis: the detection of ~70 products at higher conversion leading to a simple, product-based test for the presence of olefin autoxidation**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 191 (2003) 217–252.
- [15] P. Mahtab, S. Nasser, S. Ali, **Catalyzed Oxidation of Cyclohexene and Cyclooctene with First Row Transition Metallophthalocyanines**, *Chemical Engineer*, 25 (2006) 4-12.
- [16] N. Sehlotho, T. Nyokong, **Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209 (2004) 51–57.
- [17] E.M. Serwickaa, J. Połtowicza, K. Bahranowskib, Z. Olejniczakc, W. Jonesd, **Cyclohexene oxidation by Fe-, Co-, and Mn-metalloporphyrins supported on aluminated mesoporous silica**, *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 9–14.
- [18] M. Salavati-Niasari, F. Farzaneh, M. Ghandi, **Oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide catalyzed by alumina-supported manganese (II) complexes**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 186 (2002) 101–107.
- [19] H. Kameyamaa, F. Narumi, T. Hattori, H. Kameyamaa, **Oxidation of cyclohexene with molecular oxygen catalyzed by cobalt porphyrin complexes immobilized on montmorillonite**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258 (2006) 172–177.
- [20] G.S. Machado, K. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, **Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 283 (2008) 99–107.
- [21] X. Caia, H. Wanga, Q. Zhanga, J. Tonga, Z. Lei, **Magnetically recyclable core-shell Fe₃O₄@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 384 (2014) 217-224.

- [22] Z.Y. Cai, M.Q. Zhu, J. Chen, Y.Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.Y. Chen, **Solvent-free oxidation of cyclohexene over catalysts Au/OMS-2 and Au/La-OMS-2 with molecular oxygen**, *Catalysis Communications*, 12 (2010) 197–201.
- [23] G. La, D. Jia, G. Qiana, Y. Qia, X. Wanga, J. Suob, **Gold nanoparticles in mesoporous materials showing catalytic selective oxidation cyclohexane using oxygen**, *Applied Catalysis A: General*, 280 (2005) 175–180.
- [24] D.P. Das, K. M. Parida, **Enhanced Catalytic Activity of Ti, V, Mn-Grafted Silica Spheres Towards Epoxidation Reaction**, *Catalysis Letters*, 128 (2009) 111–118.
- [25] S. Samantaa, S.C. Lahab, N.K. Malc, A. Bhaumika, **Co(III)-containing mesoporous silica as an efficient catalyst in selective dihydroxylation of cyclohexene**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222 (2004) 235–241.
- [26] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, **A novel approach towards solvent-free epoxidation of cyclohexene by Ti(IV)–Schiff base complex-intercalated LDH using H₂O₂ as oxidant**, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 161–169.
- [27] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour, **Epoxidation of cyclohexene with K10-montmorillonite and Schiff-base macrocyclic copper complexes**, *Applied Clay Science*, 38 (2007) 9–16.
- [28] J.C. Medina, N. Gabriunas, E. Pfiiez-Mozo, **Cyclohexene oxidation with an iron cyclam-type complex encapsulated in Y –zeolite**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115 (1997) 233-239.
- [29] A.S. Reddy, C.Y. Chen, C.C.Chen, S.H. Chien, C.J. Lin, K.H. Lin, C.L. Chen, S.C. Chang, **Synthesis and characterization of Fe/CeO₂ catalysts: Epoxidation of cyclohexene**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 318 (2010) 60–67.
- [30] R. Zavoianu, R. Birjega, O.D. Pavel, A. Cruceanu, M. Alifanti, **Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide**, *Applied Catalysis A: General*, 286 (2005) 211–220.
- [31] R. Ionescu , O.D. Pavel, R. Birjega, R. Zavoianu , E. Angelescu, **Epoxidation of cyclohexene with H₂O₂ and acetonitrile catalyzed by Mg–Al hydrotalcite and cobalt modified hydrotalcites**, *Catalysis Letters*, 134 (2010) 309–317.
- [32] K. Bahranowsk, F. Kooli, J. Poltowicz, E.M. Serwicka, **Polivanadate exchanged hydrotalcites as catalyst for selective oxidation of cyclohexene with molecular oxygen**, *React.Kinet. Catalysis Letters*, 64 (1998) 3-8.
- [33] R. Zăvoianu, R. Ionescu a, O.D. Pavel, R. Bîrjega, E. Angelescu, **Comparison between MellMg/Al hydrotalcites and hydrotalcite-supported Me(II) acetylacetonates (Me(II)=Co, Cu or Ni) catalysts for the epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen**, *Applied Clay Science*, 52 (2011) 1–10.

- [34] E.H. Faria, G.P. Ricci, L. Marc, E.J. Nassar, M.A. Vicente, R. Trujillano, A. Gil, S.A. Korili, K.J. Ciuffi, P.S. Calefi, **Green and selective oxidation reactions catalyzed by kaolinite covalently grafted with Fe(III) pyridine-carboxylate complexes**, *Catalysis Today*, 187 (2012) 135–149.
- [35] H. Shima, M. Tanaka, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J.N. Kondo, **IR observation of selective oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over mesoporous Nb₂O₅**, *Journal of Physic Chemistry C*, 113 (2009) 21693–21699.
- [36] M. Salavati-Niasari, M.R. Elzami, M.R. Mansournia, S. Hydarzadeh, **Alumina-supported vanadyl complexes as catalysts for the C-H bond activation of cyclohexene with *tert*-butylhydroperoxide**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 221 (2004) 169–175.
- [37] M. Salavati-Niasari, S.H. Banitaba, **Alumina-supported Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) bis(2-hydroxyanil)acetylacetonate complexes as catalysts for the oxidation of cyclohexene with *tert*-butylhydroperoxide**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 201 (2003) 43–54.
- [38] M. Salavati-Niasari, M. Hassani-Kabutarikhani, F. Davar, **Alumina-supported Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) N,N-bis(salicylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine complexes: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene with *tert*-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide**, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 955–962.
- [39] S. Khare, R. Chokhare, **Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe(Salen) intercalated-zirconium phosphate for the oxidation of cyclohexene**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 344 (2011) 83–92.
- [40] X. Tong, J. X. H. Miao, G. Yang, H. Ma, Q. Zhang, **Highly efficient and metal-free oxidation of olefins by molecular oxygen under mild conditions**, *Tetrahedron*, 63 (2007) 7634–7639.
- [41] J. Hao, J. Wang, Q. Wang, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, **Catalytic oxidation of cyclohexane over Ti–Zr–Co catalysts**, *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 29–34.
- [42] I. Nowak, M. Ziolek, **Effect of texture and structure on the catalytic activity of mesoporous niobosilicates for the oxidation of cyclohexene**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 78 (2005) 281–288.
- [43] D.M. Boghaei, S. Mohebi, **Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene and 1,3-naphthalene diamine as catalyst for the oxidation of cyclohexene**, *Tetrahedron*, 58 (2002) 5337–5366.
- [44] I. Kuźniarska-Biernacka, C. Pereira, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, **Epoxidation of olefins catalyzed by manganese(III) salen complexes grafted to porous heterostructured clays**, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 195–203.

- [45] M. Ghiacia, B. Aghabararia, A.M. Regob, A.M. Ferrariab, S. Habibollahic, **Efficient allylic oxidation of cyclohexene catalyzed by trimetallic hybrid nano-mixed oxide (Ru/Co/Ce)**, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 225–230.
- [46] Z. Lei, **Selective oxidation of cyclohexene catalyzed by polymer-bound ruthenium–2,29-bipyridine complexes**, *Reactive & Functional Polymers*, 43 (2000) 139–143.
- [47] G. Olason, D.C. Sherrington, **Oxidation of cyclohexene by *t*-butylhydroperoxide and dioxygen catalysed by polybenzimidazole-supported Cu, Mn, Fe, Ru and Ti complexes**, *Reactive & Functional Polymers*, 42 (1999) 163–172.
- [48] I. Nowak, M. Jaroniec, **Hard vs. Soft Templating Synthesis of Mesoporous Nb₂O₅ Catalysts for Oxidation Reactions**, *Top Catalysis*, 49 (2008) 193–203.
- [49] A. A. Costa, G. F. Ghesti, J. L. de Macedoa, V. S. Bragas, M. M. Santos, J. A. Dias, S.C.L. Dias, **Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 282 (2008) 149–157.
- [50] O. Sadeghi, M. M. Amini, M. Feiz, B. Bazargani, A. Mehrani, A. Aghabali, M. Adineh, V. Amani, K. Mehrani, **Immobilization of Metalloporphyrin on Functionalized Magnetic Nanoparticles as a Catalyst in Oxidation of Cyclohexene: Novel Modified Fe₃O₄ Nanoparticles with Triethoxysilane Agent**, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 22 (2012) 530–535.
- [51] J.G. Carriazo, E. Castillo, L. F. Bossa, **Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno**, *Química Nova*, 35 (2012) 1101–1106.
- [52] W.M. Shaheen, A.A. Ali, **Characterization of solid–solid interactions and physicochemical properties of copper–cobalt mixed oxides and Cu_xCo_{3-x}O₄ spinels**, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 1703–1716.
- [53] D.V. Cesar, C. A. Perez, M. Schmal, V.M. Salim, **Quantitative XPS analysis of silica-supported Cu–Co oxides**, *Applied Surface Science*, 157 (2000) 159–166.
- [54] S. Moreno, E. Gutierrez, A. Alvarez, N.G. Papayannakos, G. Poncelet, **Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties**, *Applied Catalysis A: General*, 165 (1997) 103–114.
- [55] S. Moreno, R. Sun Kou, R. Molina, G. Poncelet, **Al-, Al,Zr-, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion**, *Journal of Catalysis*, 182 (1999) 174–185.
- [56] J.G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe**, *Water Research*, 39 (2005) 3891–3899.

- [57] J.G. Carriazo, L.M. Martínez, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. Centeno, **Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction**, Applied Catalysis B: Environmental, 72 (2007) 157–165.
- [58] J.G. Carriazo, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, **Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions**, Applied Catalysis A: General, 317 (2007) 120–128.
- [59] G. Centi, S. Perathoner, **Catalysis by layered materials: A review**. Microporous and Mesoporous Materials, 107 (2008) 3–15.
- [60] A. Vaccari, **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays**. Catalysis Today, 41 (1998) 53-71.
- [61] F. Bergaya, G. Lagaly, **Chapter 1.0 General introduction: clays, clays minerals, and clay science**, Handbook of clay science. Developments in clay science, Vol 1. (2006) Edited by F. Bergaya, B.K.G Theng, G. Lagaly, Elsevier 1-18.
- [62] A. Stefanis, A.A.G. Tomlinson, **Towards designing pillared clays for catalysis**. Catalysis Today, 114 (2006) 126–141.
- [63] A. Vaccari, **Clays and catalysis: a promising future**. Applied Clay Science, 14 (1999) 161-198.
- [64] A.M. Campos, S. Moreno, R. Molina, **Relationship between hydrothermal treatment parameters as a strategy to reduce layer charge in vermiculite, and its catalytic behavior**. Catalysis Today, 133 (2008) 351–356.
- [65] J.G. Carriazo, R. Molina, S. Moreno, **A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite**. Applied Catalysis A: General, 334 (2008) 168–172.
- [66] C.C. Harvey, G. Lagaly, **Chapter 10.1 Conventional applications. Developments in clay science**, Vol 1. Handbook of clay science. 2006, Elsevier. 501-540.
- [67] R.S. Varma, **Clay and clay-supported reagents in organic synthesis**. Tetrahedron, 58 (2002) 1235-1255.
- [68] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng **Chapter 2: Structures and Mineralogy of Clay Minerals**. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, (2006) Vol. 1. Edited by Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Elsevier 19-86.
- [69] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, D. Delvaux, **Halloysite clay minerals: a review**. Clay Minerals, 40 (2005) 383-426.
- [70] N. Sanabria, **Evaluación de los efectos fisicoquímicos y catalíticos en el proceso de síntesis de arcillas pilarizadas (PILC's) en estado sólido y su viabilidad en la obtención de extrusados**, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2009.

- [71] A. Pérez, **Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs**, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [72] R.S. Levis, P.B. Deasy, **Characterization of halloysite for use as a microtubular drug delivery system**. *International Journal of Pharmaceutics*, 243 (2002) 125–134.
- [73] P.M. Costanzo, R.F. Giese Jr, M. Lipsicas, **Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. 1. The static structure**, *Clays and Clay Minerals*, 32 (1984) 419-428.
- [74] T.F. Bates, A.F. Hildebrand, A. Swineford, **Morphology and structure of endellite and halloysite**, *The American Mineralogist*, 35 (1950) 463-484.
- [75] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, **Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes**, *Water research*, 44 (2010) 1489–1497.
- [76] S. Barrientos-Ramírez, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.M. Pastor-Blas, A. González-Montiel, **Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120 (2009) 132-140.
- [77] T.M. Viseras, C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Valenzuela, **Equilibrium and kinetics of 5-aminosalicylic acid adsorption of halloysite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102 (2008) 112–116.
- [78] D.G. Shchukin, V.S. Lamaka, A.K. Yasakau, L.M. Zheludkevich, M.G.S Ferreira., H. Moehwald, **Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers**, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 958–964.
- [79] O.C.D. Marney, J.L. Russell, Y.D. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, **The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6**, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1971–1978.
- [80] Y.M. Lvov, G.D. Shchukin, H. Mohwald, R.R. Price, **Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents**, *Nano*, 2 (2008) 814–820.
- [81] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**, Wiley-VSH, 2003.
- [82] P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin, **Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size**, *Applied Catalysis A: General*, 451 (2013) 251–281.
- [83] X. Liua, J. G. Khinast, B. J. Glasser, **A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts**, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 4517-4530.

- [84] A. Lekhal, B.J. Glasser, J.G. Khinast, **Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts**, Chemical Engineering Science, 56 (2001) 4473-4487.
- [85] L.M. Caballero Suarez, **Introducción a la catálisis heterogénea**, Universidad Nacional de Colombia, 2000.
- [86] A. M. Carrillo, **Síntesis y caracterización de catalizadores de los metales Cu y Co soportados sobre un mineral de arcilla tipo haloisita para la oxidación total de tolueno**, tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [87] C. Zhen-Yu, Z. Ming-Qiao, D. Huan, L. Yi, M. Jian-Xin, C. Xin-Zhi, H. Chao-Hong, **Halloysite Nanotubes Supported Gold Catalyst for Cyclohexene Oxidation with Molecular oxygen**, Advances in Chemical Engineering and Science, 1 (2011) 15-19.
- [88] B.D. Martínez, A.J. Barón González and O.D. Gil Novoa, **Espectrometría de fluorescencia de rayos X**, revista de la Sociedad Colombiana de Física, 38 (2006) 790.
- [89] S. Murcia Mascarós, **Técnicas de análisis y caracterización de materiales**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2002.
- [90] B.D. Cullity, S.R. Stock, **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison – Wesley, 2001.
- [91] M. Yacamán, J. Reyes, **Microscopía electrónica, una visión del microcosmos**, Fondo de Cultura Económica, 1995.
- [92] F. Delannay, **Transmission electron microscopy and related microanalytical techniques**, Marcel Dekker, 1984.
- [93] M. Yates, **Técnicas de análisis y caracterización de materiales**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC, 2002.
- [94] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, **On a theory of the van der Waals adsorption of gases**, Journal of American Chemical Society, 62 (1940) 1723.
- [95] A. Jones, B.D. McNicol, **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization**, Marcel Dekker, 1996.
- [96] J. Thorez. (2003), **Practical XRD analysis of clay minerals**, Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [97] H. Fan, K. Xie, J. Shanguan, F. Shen, C. Li, **Effect of Calcium Oxide Additive on the Performance of Iron Oxide Sorbent for High-Temperature Coal Gas Desulfurization**, Journal of Natural Gas Chemistry, 16 (2007) 404-408.

- [98] C.E. Quincoces, I.E. Basaldella, S.P. De Vargas, M.G. González, **Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst from kaolinite for the dry reforming of methane**, *Materials Letters*, 58 (2004) 272–275.
- [99] G. Stephen, A.F. Koster Van Gross, **Baseline studies of the clay minerals society source clays: Thermal analysis**, *Clays and Clay Minerals*, 49 (2001) 433–443.
- [100] C.M. Urruchurto, J.G. Carriazo, C. Osorio, S. Moreno, R.A. Molina, **Spray-drying for the preparation of Al–Co–Cu pillared clays: A comparison with the conventional hot-drying method**, *Powder Technology*, 239 (2013) 451–457.
- [101] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, **Characterization of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfiber fillers**, *Applied Clay Science*, 74 (2013) 47–57.
- [102] L. Wang, J. Chen, L. Ge, Z. Zhu, V. Rudolph, **Halloysite-Nanotube-Supported Ru Nanoparticles for Ammonia Catalytic Decomposition to Produce CO_x-Free Hydrogen**, *Energy Fuels*, 25 (2013) 3408–3416.
- [103] T. Palacios, G.A. Hirata, O.E. Contreras, M.E. Mendoza, I. Valeriano, E. Gonzales, M. Mendez, **Synthesis of Cu and Co metal oxide nanoparticles from thermal decomposition of tartrate complexes**, *Inorganica Chimica Acta*, 392 (2012) 277–282.
- [104] H.G. El-Shobaky, **Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems**, *Applied Catalysis A: General* 278 (2004) 1–9.
- [105] H. Liu, Q. Jiao, Y. Zhao, H. Li, C. Sun, X. Li, **Mixed oxides derived from Cu–Co layered double hydroxide nanorods: Preparation, characterization and their catalytic activities**, *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (2010) 317–323.
- [106] W.M. Shaheen, A.A. Ali, **Characterization of solid–solid interactions and physicochemical properties of copper–cobalt mixed oxides and Cu_xCo_{3-x}O₄ spinels**, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1703–1716.
- [107] D.V. Cesar, C.A. Perez, V.M. Salima, M. Schmal, **Stability and selectivity of bimetallic Cu–Co/SiO₂ catalysts for cyclohexanol dehydrogenation**, *Applied Catalysis A: General*, 176 (1999) 205–212.
- [108] Q. Wang, J. Zhang, A. Wang, **Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin**, *Applied Surface Science*, 287 (2013) 54–61.
- [109] A.B. Zhang, L. Pan, H.Y. Zhang, T.S. Liu, Y. Ye, M.S. Xia, X.G. Chen, **Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 396 (2012) 182–188.
- [110] F. Rauquerol, J. Rauquerol, **Adsorption by power and porous solids**, Academic Press, 1999.

- [111] G. Leofanti, M. Podovan, G. Tozzola, B. Venturelli, **Surface area and pore texture of catalysts**, *Catalysis Today*. 41(1998) 207-219.
- [112] A.A. Khassin, T.M. Yurieva, G.N. Kustova, I.S. Itenberg, P.M. Demeshkina, T.A. Krieger, L.M. Plyasova, G.K. Chermashentseva, V.N. Parmon, **Cobalt–aluminum co precipitated catalysts and their performance in the Fischer- Tropsch synthesis**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168 (2001),193-207.
- [113] A.F. Lucrédio, G. Jerkiewicz, E.M. Assaf, **Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 106–111.
- [114] A. Pérez, M. Montes, R. Molina, S. Moreno, **Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed CuCoMgAl oxides obtained from Hydrotalcites**, *Applied Catalysis A: General* 408 (2011) 96-104.
- [115] H. Mai, L. Mengfei, F. Ping, **Characterization of CuO Species and Thermal Solid Solid Interaction in CuO/CeO₂-Al₂O₃ Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR**, *Journal of rare earth*, 24 (2006) 188 – 192.
- [116] A. Pintar, J. Batista, S. Hocevar, **TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol–gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis**, *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 218–231.
- [117] P. Doggali, Y. Teraoka, P. Mungse, K. Shah, S. Rayalu, N. Labhsetwar, **Combustion of volatile organic compounds over Cu–Mn based mixed oxide type catalysts supported on mesoporous Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂**, *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, 358 (2012) 23-30.
- [118] A. Alvarez, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, **Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co₃O₄: Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance**, *Applied Catalysis A: General*, 431 (2012) 9– 17.
- [119] N. Mukherjee, B. Show, S. Kumar M.U. Madhu, S.K. Bhar, B.C. Mitra , G.G. Khan, A. Mondal, **CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity**, *Materials Letters*, 65 (2011) 3248–3250.
- [120] M.H. Hiatt, **Internal standards: A source of analytical bias for volatile organic analyt determinations**, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 498–503.
- [121] M.B. Quiroz, **Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases**, Reverté, 2000.
- [122] L.A. Ortega & Col, **Validación de métodos analíticos**, Asociación española de farmacéuticos de la industria, 2001.

- [123] P. Gawade, B. Bayram, A.M. Alexander, U.S. Ozkan, **Preferential oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO in hydrogen-rich streams Effect of cobalt loading**, applied catalysis B: Environmental 128 (2012) 21-30.
- [124] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, **Acidity and catalytic activity of AlPO₄-B₂O₃ and Al₂O₃-B₂O₃ (5-30 wt% B₂O₃) systems prepared by impregnation**, Applied Catalysis A: General, 170 (1998) 159-168.
- [125] J. Jansson, A.E.C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Oesterlund, P. Thormaehlen, V. Langer, **On the Catalytic Activity of Co₃O₄ in Low-Temperature CO Oxidation**, Journal of Catalysis 211 (2002) 387-397.
- [126] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, S.R. Nabavi, **Nanocrystalline AMn₂O₄ (A = Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds—synthesis, characterization and catalytic performance**, Ceramics International 38 (2012) 1655-1661.
- [127] P. Stefanov, I. Avramova, D. Stoichev, N. Radic, B. Grbic, T. Marinova, **Characterization and catalytic activity of Cu-Co spinel thin films catalyst**, Applied Surface Science 245 (2005) 65-72.
- [128] Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta, **Pretreatments of Co₃O₄ at moderate temperature for CO oxidation at 80 °C**, Journal of Catalysis 267 (2009) 121-128.
- [129] M. Zhi, W. Jinye, G. Xiang, D. Tong, Q. Yongning, **Application of Halloysite Nanotubes**, Progress in Chemistry, 24 (2012) 275-283.
- [130] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, **Basic solids in the oxidation of organic compounds**, Catalysis Today 57 (2000) 3-16.
- [131] R.W. Moser, D.W. Slocum, **Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions**, American chemical society, 1992.
- [132] P.M. Arvela, D.Y. Murzin, **Effect of catalyst synthesis parameters on metal particle size**, applied catalysis A: General 451 (2013) 251-281.
- [133] X. Liu, J.G. Khinast, B.J. Glasser, **a parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts**, chemical engineering science 63 (2008) 4517-4530.
- [134] A. Lekhal, B.J. Glasser, J.G. Khinast, **Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts**, chemical engineering science, 56 (2001) 4473-4487.