

**ÓXIDO DE COBALTO SOPORTADO EN DIFERENTES TIPOS DE CARBÓN
ACTIVADO (Co/CA) COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOL
BENCÍLICO**

MISAEAL CÓRDOBA ARROYO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

**ÓXIDO DE COBALTO SOPORTADO EN DIFERENTES TIPOS DE CARBÓN
ACTIVADO (Co/CA) COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOL
BENCÍLICO**

MISAEAL CÓRDOBA ARROYO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico**

Director:

**Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Ph.D.
Grupo de Investigación en Catálisis
Departamento de Química
Universidad del Cauca**

Asesores:

**Cecilia R. Lederhos, Ph.D.
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
Facultad de Ingeniería Química
Universidad del Litoral, Argentina**

**Cristian David Miranda Muñoz
Estudiante de Maestría
Departamento de Química
Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

Dedicatoria

Agradecimientos

Mis mas alegres agradecimientos a las personas que con su apoyo me permitieron alcanzar la culminación de este proyecto; aquellas personas que en el pasar de los años fueron dejando huella, estas personas han sido mi soporte en cada momento.

Principalmente a Dios, quien me dio la vida, la salud y la fuerza para lograr alcanzar esta meta. A mi familia, quienes me han brindado todos sus valores, mis padres Álvaro Córdoba y Emma Arroyo quienes me han guiado en mi vida. Mis hermanos David y Jhon Fredy quienes han crecido y convivido conmigo. A ellos va dedicado este título. Quiero extender mis agradecimientos a toda mi familia, abuelos, tíos, primos por estar pendientes de mis logros.

Un agradecimiento muy especial a la mujer quien me ha acompañado en toda la carrera y en mis proyectos Viviana Moreno quien ha sido mi mano derecha y un pilar vital en mi vida. Así mismo agradezco a todos mis amigos Edwin, Katerine, Omar, Leonardo, Diana, Ingrid, Cristian, Farid quienes estuvieron incondicionalmente acompañándome.

Agradezco especialmente por su confianza y conocimientos a Alfonso E. Ramírez S., quien ha sido como un segundo padre y gran profesor. A él le debo mi formación como investigador y profesional con grandes expectativas para seguir avanzando académicamente. Igualmente a Luis Alfonso Vargas por sus valiosos conocimientos brindados, colaboración y sus buenos consejos. Un agradecimiento al grupo Catálisis en general, que me ha acogido como investigador.

Agradezco a la Universidad del Cauca, al Departamento de Química, al personal docente y administrativo, quienes a través de sus conocimientos y funciones, han dado las herramientas necesarias para una formación integral

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Introducción	10
Capítulo 1. Generalidades	11
1.1. Resumen	12
1.2. Planteamiento del problema	13
1.3. Justificación	14
1.4. Objetivos	15
1.4.1. Objetivo general	15
1.4.2. Objetivos específicos	15
Capítulo 2. Antecedentes	16
2.1. Reacción de oxidación de alcoholes	17
2.2. Catalizadores heterogéneos en la reacción de oxidación aerobia de alcoholes	18
2.3. Catalizadores de cobalto	19
2.4. Carbón activado (CA) como soporte catalítico	20
2.5. Oxidación catalítica de alcoholes con óxido de cobalto soportado en CA ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$)	22
2.6. Técnicas de caracterización	23
2.6.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	23
2.6.2. Área superficial	24
2.6.3. Microscopía electrónica de transmisión	24
2.6.4. Difracción de rayos X	24
2.6.5. Espectrometría de absorción atómica	24
2.6.6. Desorción a temperatura programada	24
2.6.7. Reducción a temperatura programada	25
Capítulo 3. Sección Experimental	26
3.1. Soportes	27
3.2. Preparación de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$	27
3.2.1. Determinación de influencia de nitratos (precursor)	28
3.3. Caracterización sólidos	28
3.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	28
3.3.2. Área superficial	29
3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión	29

TABLA DE CONTENIDO

3.3.4. Difracción de rayos X	30
3.3.5. Espectrometría de absorción atómica	30
3.3.6. Desorción a temperatura programada	31
3.3.7. Reducción a temperatura programada	31
3.4. Reacción de oxidación	31
3.5. Análisis y caracterización de los productos	32
3.6. Evaluación de la estabilidad del catalizador	33
Capítulo 4. Resultados y Análisis	34
4.1. Caracterización de soportes de CA (G60,RX3, RB3 y CNR)	35
4.1.1. Espectroscopia Infrarroja	35
4.1.1.1. Estudio de Deconvolución	37
4.1.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	39
4.1.3. Desorción a Temperatura Programada (TPD)	40
4.1.4. Área Superficial BET	42
4.1.5. Microscopia Electrónica de Transmisión	43
4.1.6. Difracción de Rayos X	44
4.2. Caracterización de Catalizadores	45
4.2.1. Espectroscopia Infrarroja	45
4.2.1.1. Efecto del tratamiento térmico	47
4.2.1.2. Influencia de nitratos en el precursor	48
4.2.2. Área Superficial BET	50
4.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión	51
4.2.4. Espectroscopia Absorción Atómica	54
4.3. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico con Catalizadores Co ₃ O ₄ /CA	54
4.3.1. Estudio de la estabilidad de los catalizadores empleados	60
Capítulo 5. Conclusiones	64
Capítulo 6. Referencias Bibliográficas	66

TABLA DE CONTENIDO

Lista de Esquemas

Esquema 1. Reacción de Oxidación de Jones	17
Esquema 2. Reacción de Oxidación de Collins y Swern	17
Esquema 3. Reacción de Oxidación de Alcoholes	19
Esquema 4. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico, empleando Óxido de Cobalto Soportado en Carbón Activado	22
Esquema 5. Mecanismo Propuesto de Oxidación de Alcohol Bencílico en $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$	23
Esquema 6. Mecanismo de Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico con Catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$	60

TABLA DE CONTENIDO

Lista de Tablas

Tabla 4.1. Regiones asignadas en IR de grupos funcionales en carbones activados	36
Tabla 4.2. Datos de la deconvolución de IR de los CA	37
Tabla 4.3. Integración del área total de consumo de hidrógeno	39
Tabla 4.4. Datos de desorción de CO y CO ₂	42
Tabla 4.5. Área superficial de soportes de CA	42
Tabla 4.6. Área superficial de los catalizadores	51
Tabla 4.7. Contenido de cobalto en catalizadores	54
Tabla 4.8. Resultados de test catalítico de oxidación de alcohol bencílico ..	59
Tabla 4.9. Porcentaje de Cobalto en Catalizador Usado	61

TABLA DE CONTENIDO

Lista de Figuras

Figura 2.1. Estructura de Óxido de Cobalto tipo Espinel	20
Figura 2.2. Estructura interna y Superficial del Carbón Activado a) Superficie Química b) Estructura Interna	21
Figura 4.1. Espectro IR de carbón activado RB3	35
Figura 4.2. IR de soportes CA a) G60 b) RX3 c) RB3 d) CNR	36
Figura 4.3. Deconvolución de IR de Soportes a) G60 b) RX3 c) RB3 d) CNR	38
Figura 4.4. Curvas TPR de CA a) RX3 b) CNR c) RB3	40
Figura 4.5. Análisis TPD de Soporte CNR a) desorción de CO b) desorción CO ₂	41
Figura 4.6. Análisis TPD de Soporte RB3 a) desorción de CO b) desorción CO ₂	41
Figura 4.7. Imágenes TEM de soportes de CA a) G60 b) RX3 c) RB3 d) CNR	44
Figura 4.8. Difracción de Rayos X de CA	45
Figura 4.9. Espectro IR de los Catalizadores	46
Figura 4.10. Espectro IR de óxido de Cobalto (Fase Activa)	47
Figura 4.11. Espectro IR de a) catalizador Co ₃ O ₄ /CNR b) CNR sin tratamiento térmico c) CNR con tratamiento térmico (350°C)	48
Figura 4.12. Espectro IR de CA CNR a) tratado con ácido (HNO ₃) b) impregnado con Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O c) sin ningún tratamiento	49
Figura 4.13. Espectro IR de CA RX3 a) tratado con ácido (HNO ₃) b) impregnado con Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O c) sin ningún tratamiento	49
Figura 4.14. Espectro IR de CA RB3 a) con tratamiento ácido (HNO ₃) b) impregnado con Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O c) sin ningún tratamiento	50
Figura 4.15. Imágenes e Histogramas MET de los catalizadores a, b) Co ₃ O ₄ /G60 c, d) Co ₃ O ₄ /RX3 e, f) Co ₃ O ₄ /RB3	52
Figura 4.16. Imágenes MET a) CA CNR b) Catalizador Co ₃ O ₄ /CNR	53

TABLA DE CONTENIDO

Figura 4.17. Conversión de Alcohol Bencílico en Ausencia de Catalizador ...	55
Figura 4.18. Conversión de Alcohol Bencílico en Presencia de Fase Activa Co_3O_4	55
Figura 4.19. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad	56
Figura 4.20. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad	57
Figura 4.21. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad	57
Figura 4.22. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad	58
Figura 4.23. Porcentaje de Conversión de Catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$	59
Figura 4.24. Análisis IR de catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ a) Calcinado a 350°C b) Secado a 110°C c) Catalizador fresco	62
Figura 4.25. Análisis IR de catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ a) Calcinado a 350°C b) Secado a 110°C c) Catalizador fresco	62
Figura 4.26. Porcentaje de Conversión de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ antes y después de la Reacción	63
Figura 4.27. Porcentaje de Conversión de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ antes y después de la Reacción	63

INTRODUCCIÓN

La investigación es una actividad sistemática dirigida a obtener los conocimientos que se necesitan para ampliar los diversos campos de la ciencia y la tecnología. El presente trabajo nació dentro de las actividades investigativas cotidianas que se desarrollan en el Grupo de Investigación en Catálisis, adscrito al Departamento de Química de la Universidad del Cauca. Dada la importancia que tienen las reacciones orgánicas en muchos campos de la química, esta investigación se enfoca en una reacción de máxima relevancia, como es la obtención selectiva de aldehídos y cetonas. Generalmente estos compuestos se sintetizan por la oxidación de alcoholes con cantidades estequiométricas de agentes oxidantes inorgánicos [usualmente a base de Cr(IV)] lo cual implica etapas posteriores en la separación de los productos obtenidos y la generación de sales metálicas residuales. En esta investigación se empleó un agente oxidante ambientalmente amigable, como lo es el oxígeno molecular (O_2) junto con catalizadores heterogéneos, pretendiendo proponer rutas sintéticas para compuestos carbonílicos más verdes.

En la actualidad se utilizan distintos catalizadores heterogéneos para este tipo de reacción de oxidación, principalmente los que tienen como fase activa metales de transición y además se utiliza como soporte el carbón activado. Basados en los trabajos de A. Thomas, quien utilizó catalizadores de óxido de cobalto soportado en carbón activado (Co_3O_4/CA) y determinó la influencia del soporte en la activación del O_2 , etapa necesaria para la generación de la especie oxidante activa, para este estudio se planteó como reacción modelo, la oxidación de alcohol bencílico por medio de oxígeno molecular (O_2), utilizando catalizadores heterogéneos de óxido de cobalto soportado en cuatro distintos carbones activados (Co_3O_4/CA), con el fin de observar la influencia del tipo de carbón activado en la activación de las especies reactivas de oxígeno O_2 .

Con el fin de presentar los resultados obtenidos en este estudio, este documento se divide en seis capítulos. En el capítulo 1 se detallan las generalidades del trabajo, aquellos ítems que dieron lugar a la investigación. Seguidamente, en el capítulo 2 se reporta el fundamento teórico, su importancia radica en conocer su originalidad. En el capítulo 3 se describe la parte metodológica seguida en la investigación y posteriormente en el capítulo 4 se presenta y analizan los resultados obtenidos para finalmente concluir en el capítulo 5. La bibliografía utilizada para esta investigación se reporta en el capítulo final.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1. RESUMEN

En este trabajo se examinó la influencia de las propiedades estructurales y superficiales en soportes tipo carbón activado (CA) sobre las propiedades catalíticas del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$, para ello se emplearon cuatro CA, suministrados por NORIT (G60, RX3, RB3 y CNR), en cada uno de ellos se soportaron nanopartículas de óxido de cobalto y se evaluó la activación del oxígeno en la reacción de oxidación de alcohol bencílico. Para determinar lo anterior se caracterizaron los catalizadores con diferentes técnicas analíticas como IR, área superficial (BET), DRX, MET, AA, observándose un efecto sinérgico entre el soporte y la fase activa, además se notó que cada carbón puede activar en mayor o menor proporción el oxígeno. La reacción fue monitoreada mediante cromatografía de gases (CG), esto ayudó a determinar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores, observándose una buena selectividad hacia el benzaldehído y una gran estabilidad dado que no hubo pérdida de la actividad después del primer test catalítico.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen diversas metodologías para efectuar la reacción de oxidación de alcoholes en función del producto de oxidación deseado, principalmente aldehídos y cetonas. La oxidación tradicional tiene como inconveniente la generación de residuos contaminantes para el medio ambiente, además la utilización de agentes oxidantes estequiométricos es costosa. Por tal motivo la investigación sobre la oxidación selectiva de alcoholes principalmente para la obtención de aldehídos y cetonas es de máxima importancia en química fina. Para eliminar los problemas anteriormente nombrados se reemplazan los agentes oxidantes por otros como el oxígeno molecular y el aire; además se utilizan catalizadores heterogéneos que pueden separarse del medio y reutilizarse sin perder actividad [1].

Los catalizadores heterogéneos de óxido de cobalto presentan un importante avance en el estudio de la oxidación de alcoholes, ya que estos exhiben gran estabilidad y actividad en comparación con otros [2], adicionalmente cuando se soporta esta fase en CA se observa un aumento en las propiedades catalíticas del sistema [2], debido a que se ha determinado que la generación de la especie activa en la oxidación se da en este último (CA) [3]. En este estudio al combinar el empleo de catalizadores heterogéneos $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ y de oxígeno molecular como agente oxidante, se emplearon técnicas más verdes para la obtención de compuestos oxidados de interés, y al examinar cuatro CA con diferentes características aportando más evidencias a la activación del oxígeno en el soporte y su repercusión en las propiedades catalíticas del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Los aldehídos y cetonas son sustancias químicas de partida en diferentes áreas de la química industrial y química fina entre otras, con una producción de 1×10^7 toneladas a nivel mundial, pero su obtención a partir de alcoholes presenta varios retos. Por lo anterior, en primer lugar se buscan compuestos o sustancias que ayuden a sustituir los agentes oxidantes usados en cantidades estequiométricas, como cromatos, permanganatos que generan como subproductos sales metálicas residuales y dos, se busca disminuir la dificultad que existe en la separación de los productos oxidados.

Los catalizadores heterogéneos y agentes oxidantes benignos ayudan en gran manera a eliminar estos problemas en esta clase de reacción. Un ejemplo exitoso de la combinación de estas dos técnicas, es aquel que se efectúa utilizando O_2 como agente oxidante y catalizadores heterogéneos a base de Ru/Al_2O_3 , reportado por Yamaguchi y Mizuno para la obtención selectiva de compuestos carbonilos [4]. Paralelamente se han desarrollado otros catalizadores heterogéneos que ayudan a mejorar la eficiencia y selectividad de la reacción. Los catalizadores recientemente más empleados para este tipo de reacción tienen como característica el uso de distintos soportes, ejemplo de ellos es el carbón activado (CA). El CA se utiliza como soporte para distintas fases activas, debido a sus características como su superficie química, alta área superficial y porosidad, entre otras; estas propiedades hacen que el CA sea un gran candidato como soporte de diferentes fases activas para reacciones de oxidación de alcoholes.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo general

Determinar la influencia del tipo de carbón activado utilizado como soporte de partículas de óxido de cobalto empleados como catalizadores en la oxidación de alcohol bencílico con oxígeno molecular.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Evaluar la influencia del tipo de soporte, CA, sobre el catalizador en la reacción de oxidación de alcohol bencílico, realizando la síntesis y caracterización de los materiales catalíticos además el seguimiento de la reacción.
2. Estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores tipo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ con el fin de establecer las propiedades catalíticas en cuanto a: Actividad, selectividad y estabilidad, determinando cuál de los CA presenta mejores propiedades como soporte de partículas de óxido de cobalto.

CAPITULO 2

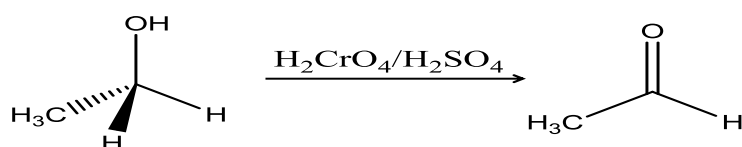
ANTECEDENTES

Capítulo 2. Antecedentes

En este capítulo se mostrará los fundamentos teóricos del presente trabajo, resaltándose la importancia ambiental que tiene la implementación de la catálisis heterogénea y los agentes oxidantes benignos (O_2), en las reacciones de oxidación de alcoholes fomentando así la química verde.

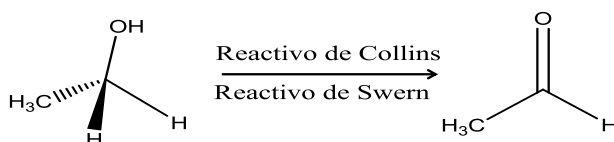
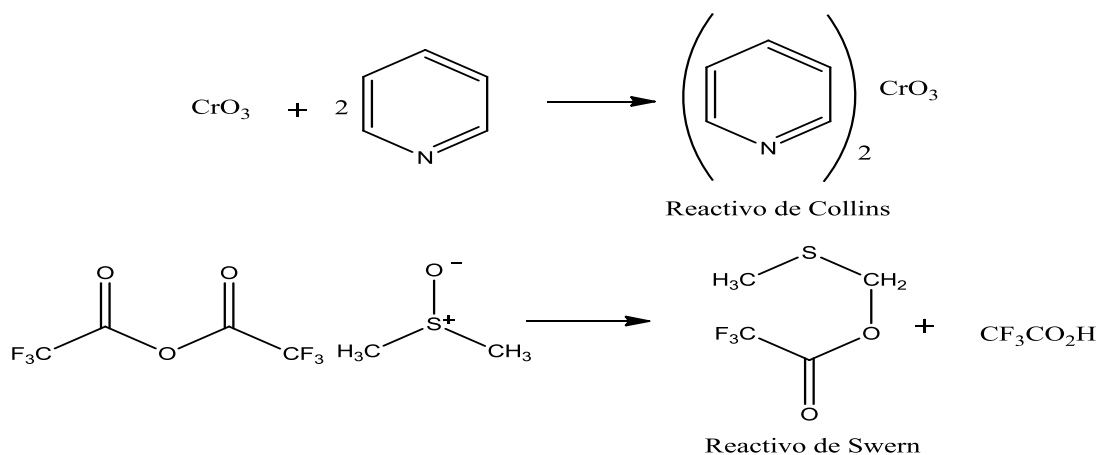
2.1. Reacción de oxidación de alcoholes

Existen diversas metodologías para efectuar la reacción de oxidación de alcoholes en función del producto de oxidación deseado principalmente aldehídos y cetonas. Entre las metodologías utilizadas se distinguen la oxidación de Jones [5], en esta reacción se utiliza una solución diluida de ácido crómico en ácido sulfúrico (Esquema 1), siendo un procedimiento sencillo para la oxidación de alcoholes primarios.



Esquema 1. Reacción de Oxidación de Jones

Así mismo existen otras metodologías tradicionalmente utilizadas como la oxidación de Collins y la oxidación de Swern (Esquema 2). En la primera metodología, se utiliza un complejo de óxido de cromo (VI) con piridina en diclorometano que se caracteriza por su elevada selectividad hacia la producción de aldehído, ya que no actúa en otros grupos funcionales fáciles de oxidar dentro del alcohol correspondiente [6].



Esquema 2. Reacción de Oxidación de Collins y Swern

Capítulo 2. Antecedentes

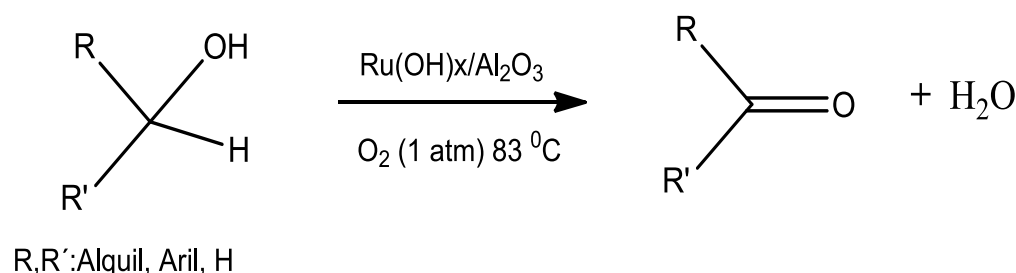
La segunda metodología, es utilizada para la oxidación de alcoholes secundarios, sin excluir los primarios. Swern y colaboradores reportaron que al tratar (DMSO) dimetilsulfóxido con anhídrido trifluoroacético (TFAA) a -50°C en diclorometano se produce trifluoroacetoxidimetilsulfóxido que en conjunto con trietilamina (Et_3N), reacciona fácilmente con los alcoholes (Esquema 2) [7]. Desafortunadamente los métodos nombrados anteriormente, utilizan solvente halogenados y requieren de mucho mas equivalentes de oxidante generando residuos metálicos, así mismo conlleva altos costos en la separación de los productos obtenidos debido a que se encuentran en la misma fase, lo cual genera muchos inconvenientes.

Actualmente, la utilización de catalizadores heterogéneos permite disminuir en gran forma algunas desventajas anteriormente nombradas, ya que se puede aislar los productos oxidados con condiciones más favorables, es decir entre ($20\text{-}80^{\circ}\text{C}$) y a presión atmosférica. También se han logrado grandes avances en la sustitución de los agentes oxidantes tradicionales por oxígeno molecular O_2 y aire, este desarrollo ayuda en gran medida a minimizar la economía atómica del proceso, contribuyendo así a fomentar la química verde ya que el único subproducto es el agua.

2.2. Catalizadores heterogéneos en la reacción de oxidación aerobia de alcoholes

La catálisis heterogénea en la reacción de oxidación de alcoholes a diferencia de la homogénea, tiene grandes ventajas principalmente en la separación de los productos y en la reutilización del catalizador. Adicionalmente la oxidación selectiva de alcoholes utilizando agentes oxidantes como oxígeno o aire representa un logro importante en la química verde. Aunque los reportes demuestran que hay datos de oxidaciones aerobias a través del tiempo. Un ejemplo de este tipo de reacciones fue descrita por Strecker en 1855 en donde determinó el efecto del platino en la oxidación aeróbica del alcohol cinámico [8], adicionalmente en el periodo de 1912-1921 Wieland observó que la oxidación del alcoholes primarios a aldehídos en solución acuosa involucra un mecanismo de deshidrogenación en catalizadores de paladio [8].

Muchos metales han sido investigados para este tipo de reacción, los centros metálicos con mayor actividad son metales de transición generalmente costosos, como paladio [9], platino [10] y oro [11]. Un ejemplo de este sistema es el reportado por N. Mizuno que utilizó hidróxido de rutenio soportado en alúmina ($\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) [4] encontrando una alta eficiencia y selectividad en la oxidación aeróbica de una gran variedad de alcoholes (Esquema 3).



Esquema 3. Reacción de Oxidación de Alcoholes con Catalizadores Heterogéneos [4].

En algunos casos las reacciones de oxidación no solo dependen de la adsorción del sustrato en la fase activa, sino también de su adsorción en el soporte y su interacción en esta, como lo demuestra en sus estudios Xiaomin Yang y colaboradores [11], quienes observaron el efecto del agente oxidante y el agua en el catalizador de Au/TiO₂, mostrando la generación de especies activas generadas por el agua en la superficie del soporte [11].

La desventaja de los catalizadores anteriormente nombrados es que la fase activa generalmente es costosa y difícil de obtener, por lo tanto se están buscando fases activas diferentes que ayuden a disminuir los costos y tengan igual o similar actividad, dentro estas se encuentran metales como el manganeso [12], cobalto [13], vanadio [14], entre otros, encontrándose una buena actividad, como lo demostró Q. Tang quien soportó óxido de manganeso en carbón activado observando un aumento en la actividad del óxido de manganeso en la reacción de oxidación del alcohol bencílico [12].

2.3. Catalizadores de cobalto

Las especies de cobalto han sido ampliamente estudiadas como catalizadores para una amplia gama de reacciones de oxidación como por ejemplo la oxidación de tioles [15], alcoholes [16], y en reacciones de Fischer–Tropsch [17]. Existen gran variedad de sistemas catalíticos que utilizan cobalto como fase activa, entre ellos están los complejos de cobalto tales como cobalto base de schiff, salen - cobalto y porfirina cobalto [18], así mismo se utilizan el cobalto metálico y los óxidos de cobalto [19].

Los óxidos metálicos o mezclas de estos óxidos ofrecen una alternativa interesante en comparación con los metales nobles debido a que estos tienen una mejor estabilidad térmica y un menor costo económico. Los reportes sugieren que el óxido de cobalto con una estructura tipo espinel (Co₃O₄) generalmente tiene mayor actividad para la reacciones de oxidación de alcoholes [20-22]. El óxido de cobalto tipo espinel (figura 2.1) es termodinámicamente estable y tiene como característica dos estados de oxidación Co⁺²/Co⁺³, en donde el Co⁺² ocupa

posiciones tetraédricas y el Co^{+3} posiciones octaédricas, además su estructura permite adsequibilidad para la deshidrogenación del sustrato [20].

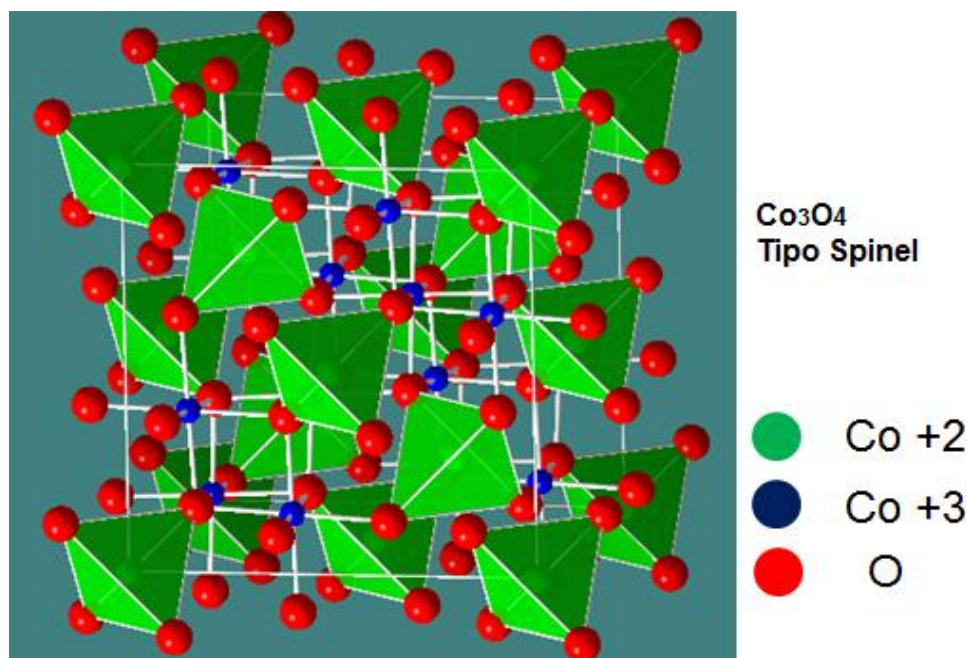


Figura 2.1. Estructura de Óxido de Cobalto tipo Espinel [20]

También es importante resaltar que las propiedades catalíticas de los óxidos de cobalto dependen del tamaño de partícula y/o la forma [19]. Estos óxidos principalmente tienen como inconveniente su baja área específica disminuyendo así su actividad catalítica, por tal motivo generalmente se soportan en diferentes sólidos como en la sílice mesoporosa [19], carbón activado [2] entre otros, aumentando la actividad catalítica del óxido de cobalto soportado y mejorando así la oxidación.

2.4. Carbón activado (CA) como soporte catalítico

El carbón activado es un material poroso, que normalmente es de origen biológico u obtenido a partir de carbones minerales. Se fabrica de dos maneras, la primera por activación química con agentes oxidantes como H_3PO_4 o ZnCl_2 [23] y activación térmica en donde se trata la materia prima entre $800\text{-}1100^\circ\text{C}$ [24]. Es importante resaltar estos procesos ya que la estructura porosa y el área superficial dependen del precursor, del agente de activación y las condiciones del proceso de activación.

Ha sido muy utilizado en catálisis heterogénea ya que cumple con la mayoría de las propiedades deseables (gran estabilidad, porosidad adecuada, superficie química y propiedades mecánicas [25], así como una amplia variedad de formas físicas (Figura 2.2) necesarias para un soporte adecuado [26].

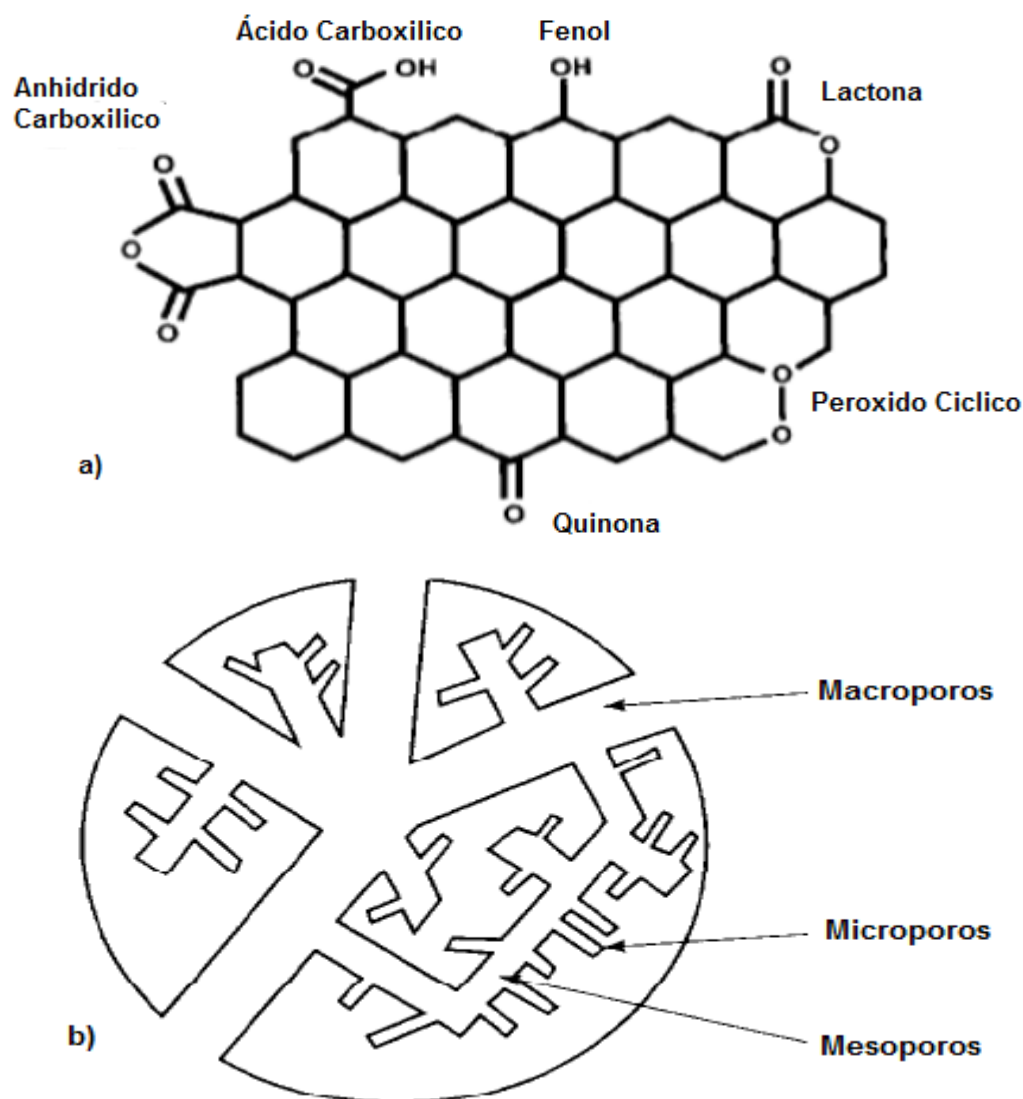


Figura 2.2. Estructura interna y Superficial del Carbón Activado a) Superficie Química b) Estructura Interna

El uso de carbón activado como soporte de catalizador presenta ventajas únicas como por ejemplo, la posibilidad de adaptar la estructura porosa [27], adicionalmente permite una dispersión y mejor estabilización de las partículas metálicas, permitiendo mayor acceso a las partículas activas metálicas [26]. Gran variedad de especies metálicas han sido soportadas en carbón activado tales como manganeso [12], paladio [7], platino [28], cobalto [29]. Investigaciones recientes de autores como Xiaomin Yang muestran una excelente actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de rutenio soportado en nanotubos de carbón activado (Ru/CNT) para la oxidación selectiva del alcohol bencílico y benzaldehído con oxígeno o aire como oxidante en presencia de agua encontrándose también que los catalizadores son activos para la oxidación

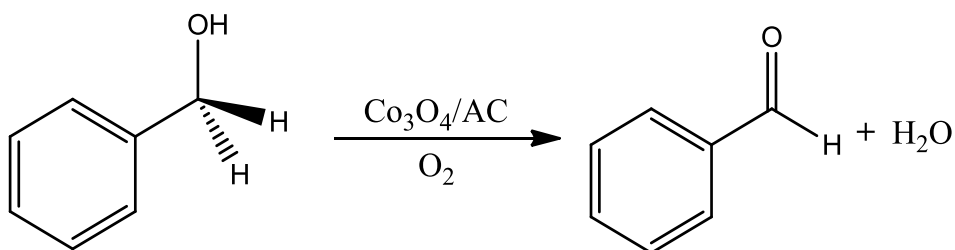
Capítulo 2. Antecedentes

aeróbica de una gran variedad de alcoholes con átomos de azufre, nitrógeno y con doble enlace carbono-carbono [30].

En estudios recientes, A. Thomas [3] ha determinado que el carbón activado no es un soporte inerte frente a la oxidación de alcoholes, dado que los grupos funcionales superficiales actúan como generadores de especies activas necesarias para la oxidación, encontrando que algunos grupos oxigenados como carboxilos, carbonilos, quinonas entre otros, son los que actúan directamente en la formación de especies oxidantes como superóxido y peróxido [24].

2.5. Oxidación catalítica de alcoholes con óxido de cobalto soportado en CA ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$)

El óxido de cobalto tipo espinel (Co_3O_4) nombrado anteriormente, ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades químicas y estructurales, debido a que no solo presenta una gran importancia como material [20], sino que también puede utilizarse como catalizador en distintos procesos de reducción y oxidación. Por esto se ha soportado esta fase en diferentes tipos de sólidos. El carbón activado como soporte ha mostrado un gran desarrollo catalítico del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$, como lo reportó A. Thomas y colaboradores, quienes encontraron una buena selectividad y estabilidad de este catalizador para la oxidación de alcohol bencílico (Esquema 4) [2]. Thomas demuestra así mismo el sinergismo de la fase activa con el carbón activado y la importancia de su química superficial [3].



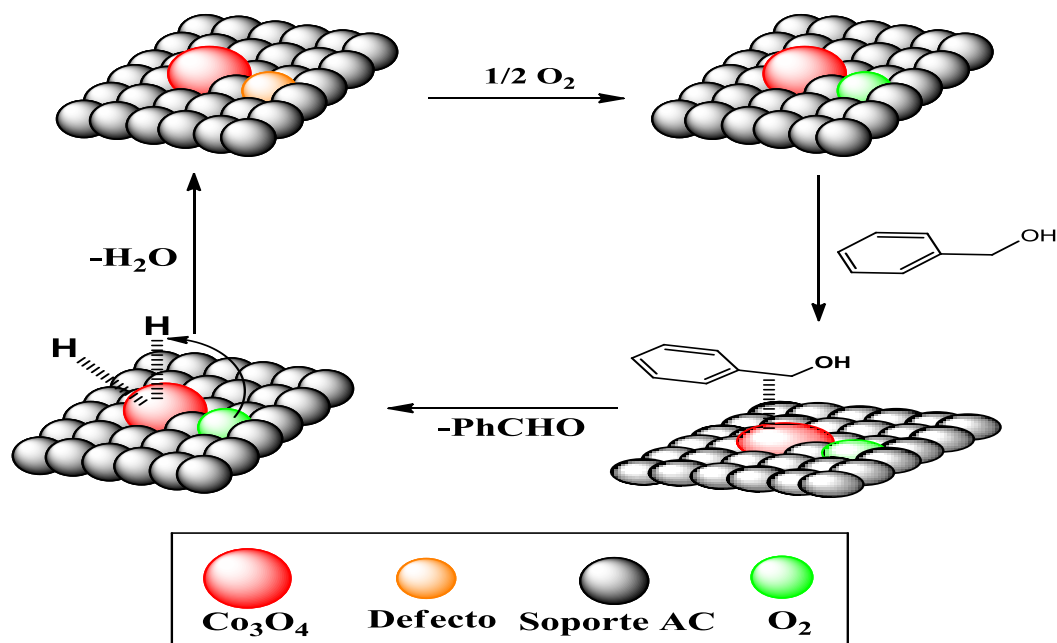
Esquema 4. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico, empleando Óxido de Cobalto Soportado en Carbón Activado [2].

Recientemente se ha demostrado la gran importancia que tiene el soporte CA en la generación de especies reactivas de oxígeno, etapa necesaria para la oxidación, y el rol que tiene la superficie química del carbón activado para generar estas especies [3]. Además se ha propuesto un mecanismo general de la reacción de oxidación de alcohol bencílico utilizando O_2 con catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ [3], de la siguiente manera.

En la primera etapa ocurre la adsorción y activación del O_2 en la superficie del CA, en la segunda etapa ocurre la adsorción y activación del alcohol bencílico en la

Capítulo 2. Antecedentes

fase activa Co_3O_4 , produciendo el aldehído correspondiente y dos átomos de hidrógeno sobre este y finalmente la regeneración de la superficie química y la producción de agua (Esquema 5).



Esquema 5. Mecanismo Propuesto de oxidación de Alcohol Bencílico en $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ [3]

A partir de la revisión bibliográfica efectuada, se pudo constatar que no existen reportes que muestren la relación de las propiedades físicas y químicas del carbón activado (CA) con las propiedades catalíticas, por ello el estudiar diferentes tipos de CA permite contribuir al entendimiento del papel del soporte en el catalizador, adicionalmente establecer la habilidad de cada tipo de CA con diferentes propiedades en la activación del oxígeno molecular y el efecto que tiene este en la reacción de oxidación.

2.6. Técnicas de caracterización

De igual forma se describirán a continuación las técnicas de caracterización necesarias para entender las propiedades superficiales y estructurales de los sólidos anteriormente nombrados.

2.6.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Permite detectar grupos funcionales de los catalizadores, observar bandas correspondientes a vibraciones Co-O a 571 y 664 cm^{-1} . Adicionalmente indica las diferencias superficiales en cada carbón activado, mostrando los cambios que ocurren en los grupos funcionales de estos en cada procedimiento.

Capítulo 2. Antecedentes

2.6.2. Área superficial

Permite determinar el área superficial de los catalizadores y soportes de AC mediante la adsorción y desorción de un gas inerte (nitrógeno N_2 como adsorbato), considerando la cantidad requerida para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie. El área de la muestra se calcula utilizando el área conocida que ocupó cada molécula de nitrógeno.

2.6.3. Microscopía electrónica de transmisión

Estudia la morfología, estructura cristalográfica, tamaño de las partículas metálicas en los sólidos empleados como catalizadores. Para el desarrollo de esta, se emplea un cañón de electrones que produce un haz que es focalizado por lentes y aperturas para producir un haz coherente y muy pequeño. Este haz electrónico interactúa con una fina muestra atravesándola y formando una imagen focalizada que es magnificada por un sistema de lentes electrostáticas y electromagnéticas que se proyecta sobre una pantalla fluorescente.

2.6.4. Difracción de rayos X

Se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . Esta técnica permite identificar la cristalinidad del sólido y la fase del óxido de cobalto impregnado.

2.6.5. Espectroscopia de absorción atómica

Consiste en llevar a estado atómico los iones metálicos por analizar, por medio de su sometimiento a una llama que se encuentra por encima de los $1500^{\circ}C$ tras la dispersión de una solución acuosa que contiene los iones metálicos (esta solución es inyectada por medio de un nebulizador que divide finamente la solución en pequeñas gotas). Una vez los átomos pasan este proceso, son irradiados con una luz de longitud de onda específica (240,7 nm Co) para cada metal emitida por una lámpara de cátodo hueco, cuyo material es el metal que se está analizando. La radiación absorbida por la muestra será proporcional a su concentración (ley de Lambert- Beer).

2.6.6. Desorción a temperatura programada

Se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD (detector de conductividad térmica) o el espectrómetro de masas.

Cuando las posiciones activas de la superficie del sólido adsorben gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las multicapas formadas por fisisorción calentando a bajas temperaturas. Posteriormente, se calienta progresivamente la muestra de forma que se va produciendo la eliminación de las especies adsorbidas, las cuales se conducen hasta el detector, obteniendo el registro de las especies desorbidas en función de la temperatura.

2.6.7. Reducción a temperatura programada

Permite conocer el grado de reducción en el carbón activado y aporta información sobre las propiedades superficiales y de reducibilidad. Ya que es extremadamente sensible permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de 5 % H₂ /Ar sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

CAPITULO 3

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Capítulo 3. Sección Experimental

En este capítulo se mostrará lo referente a los procedimientos realizados en la investigación, describiendo las técnicas de caracterización importantes, para determinar las propiedades estructurales y superficiales de los sólidos. Así mismo se observarán las condiciones necesarias para realizar la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

3.1. Soportes

En este trabajo se evaluaron tres CA (RX3, RB3, y CNR), suministrados por el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química -Universidad Nacional del Litoral, Argentina. Estos tres soportes fueron escogidos por sus diferentes propiedades químicas y estructurales como su área superficial, volumen de poro, tamaño de poro y superficie química y se compararon con un CA comercial marca Norit G60.

En primera instancia estos soportes se maceraron individualmente en un mortero de ágata y posteriormente se pasaron por un tamiz de tamaño de malla de 106 μm , para su debido tratamiento.

3.2. Preparación de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$

El óxido de cobalto soportado en carbón activado ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$) se preparó según el siguiente procedimiento [2,3], por medio del método de impregnación húmeda. Se utilizó 0.5 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, 99.9%) disueltos en 5 mL de agua desionizada, a esta solución se agregó 1g de soporte (CA) y la solución resultante se secó en un horno (WTB-Binder 0,80Kw) a 110°C durante 12 horas.

Luego de secar los sólidos se realizó un tratamiento térmico en atmósfera inerte (He grado 4.5) a 350°C por 2 horas en un horno circular (figura 3.1).



Figura 3.1. Horno Circular Laboratorio de Investigación de Bajas Temperaturas.

Capítulo 3. Sección Experimental

En primera instancia se introdujo la muestra en el horno y disminuyó la presión hasta el vacío. Luego se llevó a presión atmosférica con helio como gas inerte y se calcinó la muestra en el Laboratorio de Investigación de Bajas Temperaturas, adscrito al Departamento de Física, Universidad del Cauca. El mismo procedimiento se repitió con cada uno de los 4 tipos de carbón activado.

3.2.1. Determinación de influencia de nitratos (precursor)

Para determinar la influencia de los nitratos presentes en el precursor, cada CA fue tratado con ácido nítrico (HNO_3) 1N como oxidante de la siguiente manera: se adicionó 1 mL de HNO_3 a 0.5g de CA, y se agitó por 30 min a temperatura ambiente, posteriormente se introdujo a un desecador por 24 h. Luego se realizó tratamiento térmico a 100°C durante 3 h. El sólido fue caracterizado por espectroscopia infrarroja, antes y después del tratamiento.

3.3. Caracterización de los sólidos

3.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF)

Para comparar diferencias entre las muestras, se pesó la misma cantidad de bromuro de potasio (Fischer, 99,9%) 3 mg en la fabricación de cada pastilla y se adicionó 0,5 mg de CA. Para ello se homogenizó el sólido con bromuro de potasio, en un mortero de agatá, y se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto del software EZOMINIC 33 figura 3.2. El número de barridos fue de 32 a una resolución de $16\text{ cm}^{-1}/\text{s}$, en un intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . Dicho análisis fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.



Figura 3.2. Espectrofotómetro IR-FT

3.3.2. Área superficial (BET)

Para determinar el área superficial de los sólidos se empleó el modelo de S. Brunaver, P. Emmet y E. Teller (BET). Se pesó 0,05 g de la muestra y se desgasificó en atmósfera inerte a 300°C durante 3 h. Posteriormente se sometió a la adsorción y desorción de nitrógeno a -196 °C. Esta medición fue llevada a cabo en un equipo Quantachrome Chembet 3000 (figura 3.3) adscrito al laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.



Figura 3.3. Equipo Quantachrome Chembet 3000 (BET)

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Este análisis se realizó por medio de un microscopio JEOL JEM-1200 EX Electron Microscope ubicado en la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca (figura 3.4).

1 mg de muestra se suspendió en isopropanol y se dispersó en ultrasonido, luego se depositó una pequeña alícuota de la suspensión sobre una rejilla de cobre, el solvente se evaporó en una estufa, posteriormente se observó la muestra por el microscopio y finalmente se reveló la imagen.



Figura 3.4. Microscopio Electrónico de Transmisión

3.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Para el análisis de difracción de rayos X, en polvo, se empleó un difractómetro de rayos X, RIGAKU Miniflex II con geometría Bragg Brentano equipado con fuente de radiación $\text{Cu}\alpha$ K α de 0.1540562 nm de longitud de onda que opera a 30kV y 15 mA con un detector de NaI que no emplea monocromador, este equipo está adscrito a la Universidad del Quindío. Los patrones de difracción (PXRD) fueron recolectados en el intervalo de 10-65 grados en 2θ a una velocidad de barrido de 2 grados/min a condiciones de temperatura ambiente.

3.3.5. Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

La cuantificación de Cobalto se realizó en la Unidad de Análisis Industriales de la Universidad del Cauca en un equipo de absorción atómica (thermo-electron serie S). Se pesó aproximadamente 23 mg de cada muestra y se realizó un tratamiento térmico en una mufla a 900°C para mineralizar el carbón activado. Posteriormente se digestó el sólido en 4 mL de ácido clorhídrico (Merck, 37%), 2 mL de ácido nítrico (Fischer, 67%) y 2 mL de ácido fluorhídrico (Merck, 40%). Este proceso se efectuó por 2 horas a 180 °C en frasco de teflón en baño de aceite. Finalmente se añadió 12 mL de ácido bórico (Fischer, 99,9%) para acomplejar el exceso de ácido fluorhídrico.

Para la determinación de cobalto se utilizó absorción atómica con llama y se trabajó con una longitud de onda de 240,7 nm. El rango lineal de las soluciones estándares fue de 0 - 6 mg/L, seis soluciones estándar fueron preparadas a partir de precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: (0.5, 1, 2, 4, 5, y 6 ppm).

3.3.6. Desorción a temperatura programada (DTP)

El análisis DTP se realizó a dos tipos de soportes de CA (CNR, RB3) para determinar y cuantificar el tipo de grupos superficiales oxigenados. Esto se llevó a cabo en un equipo simultáneo TG-DTA acoplado a un Espectrómetro de masas (TG-DTA-EM) marca METTLER TOLEDO. El Espectrómetro de Masas es un equipo cuadrupolar de la marca PFEIFFER VCAUUM del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

10 mg de cada muestra se sometió a una termogravimetría-ATD acoplada a masas con un programa de temperatura de 20°C/min hasta 1000°C en He (100mL/min). En todos los experimentos se corrige el efecto del empuje empleando una curva "blanco". El espectrómetro de masas está acoplado al TG mediante un capilar de sílice a 200°C.

3.3.7. Reducción a temperatura programada (RTP)

El análisis RTP se realizó en un equipo Micromeritics AutoChem II equipado con un detector de conductividad térmica del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Argentina. Las muestras se sometieron a 373 K por 30 min en corriente de argón para eliminar la humedad, luego fueron enfriadas a temperatura ambiente y finalmente se aumentó la temperatura hasta 1200 K a 10 K min⁻¹ en corriente de H₂/Ar 5% v/v.

3.4. Reacción de oxidación

Para evaluar el porcentaje de conversión, rendimiento y selectividad en cada test catalítico la reacción de oxidación de alcohol bencílico se efectuó en un reactor tipo Semi- Batch como se muestra en la figura 3.5. El montaje consiste en un balón de 100 mL de tres bocas ensamblado a un termómetro, a un equipo de condensación y a una entrada de oxígeno. Este sistema permite llevar a cabo las reacciones con agitación magnética constante. Las condiciones empleadas fueron las siguientes:

Temperatura	80°C
Cantidad de solvente (Tolueno)	20 mL
Cantidad de alcohol bencílico	20 µl
Masa del catalizador	0.1 g
Tiempo de reacción	6 h
Velocidad de flujo de Oxígeno	50 mL min ⁻¹



Figura 3.5. Montaje de reacción de oxidación del alcohol bencílico

3.5. Análisis y caracterización de los productos

El seguimiento a la reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC14A equipado con un integrador CR15A (figura 3.6), ubicado en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. Las condiciones del análisis fueron las siguientes: se realizaron tres curvas de calibración con patrones de alcohol bencílico (Merck, 99.5%), benzaldehído (Merck, 99.9%) y ácido benzoico (Merck, 99.9%) en un intervalo de concentración de 0.06, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 M. Luego se monitoreó la reacción durante 6 h, extrayéndose cada 30 min 0.5 mL de la mezcla de reacción, la cual se analizó por CG bajo las siguientes condiciones:

Columna VF-1 (15m, 0.25 mm diámetro interno, 0.25 μm espesor de fase).

Temperatura de inyector: 320°C.

Temperatura de detector: 320°C.

Volumen inyectado: 0.1 μL .

Flujo de columna: 0.5 mL/ min

Gas de arrastre: Nitrógeno grado 5.0

Detector: FID

Capítulo 3. Sección Experimental

Los valores de conversión y selectividad para cada uno de los catalizadores se calcularon de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = \left[\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right] \times 100$$

Donde C_0 es la concentración inicial de alcohol bencílico y C_1 es la concentración de alcohol bencílico en un determinado tiempo.

$$\% \text{ Selectividad}_{\text{benzaldehído}} = \left[\frac{C_2}{C_2 + C_3} \right] \times 100$$

Donde C_2 es la concentración del benzaldehído y C_3 la concentración del ácido benzoico



Figura 3.6. Cromatógrafo de Gases

3.6. Evaluación de la estabilidad del catalizador

Para evaluar la estabilidad, se realizó un segundo test con el catalizador recuperado por filtración, lavado y secado a 100 °C durante 1 hora y su posterior calcinación en atmosfera inerte a 350°C durante 2 h. Adicionalmente se analizó por IR para observar cambios superficiales de los soportes, luego se determinó el porcentaje de Co en los catalizadores por medio de EAA.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Capítulo 4. Resultados y Análisis

En este capítulo se discutirá lo referente a los resultados de la caracterización de los soportes de CA (G60, RX3, RB3, CNR) y de los catalizadores obtenidos a partir de estos, con el fin de evidenciar características como la morfología, superficie química, contenido de cobalto, área superficial, tamaño de partícula, fases presentes para correlacionarlas con las propiedades de los catalizadores utilizados en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

4.1. Caracterización de soportes de CA (G60, RX3, RB3 y CNR)}

Con el fin de observar las propiedades superficiales y estructurales de cada CA, se inició con la caracterización de cada uno de los CA, para determinar y examinar su influencia en las propiedades de los catalizadores.

4.1.1. Espectroscopia infrarroja

En la figura 4.1 se muestra un espectro IR típico para el CA RB3. Donde se observan bandas a 3447 y 1621 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento del enlace (O-H) hidroxilo del grupo carboxílico; bandas de baja intensidad y en gran forma solapadas, entre 1700 y 800 cm^{-1} , destacándose las vibraciones C=O a 1568 cm^{-1} del grupo carbonilo. Así mismo se observan vibraciones entre 1500 y 700 cm^{-1} correspondientes a grupos éter, epóxidos, lactonas y fenólicos.

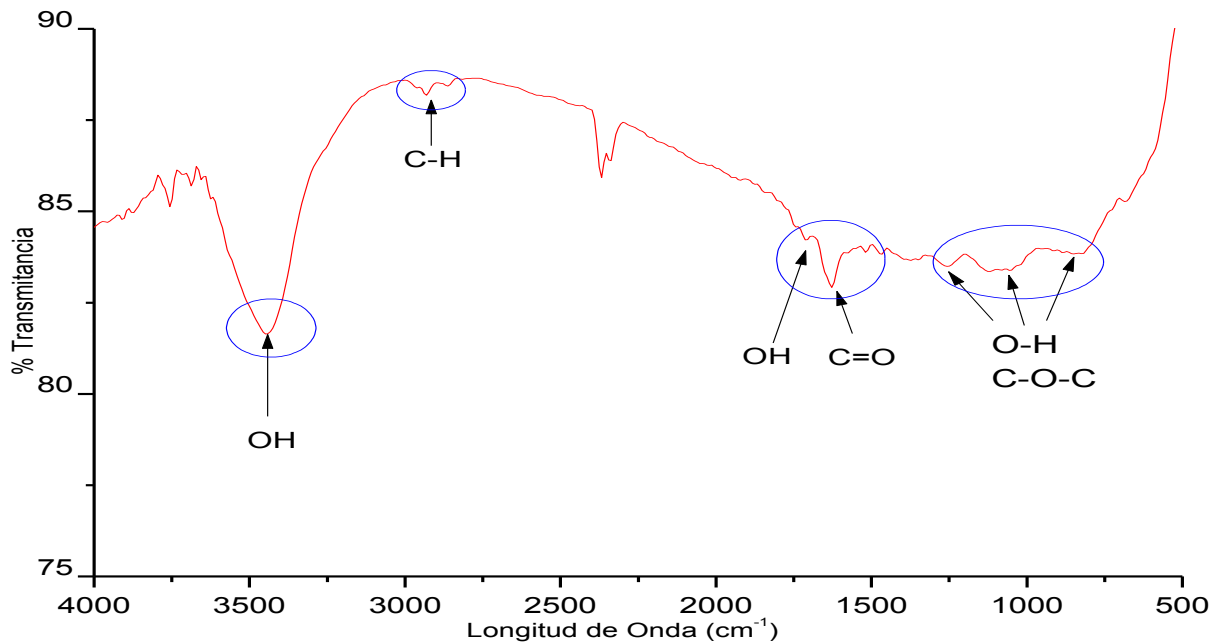


Figura 4.1. Espectro IR de carbón activado RB3

El espectro IR anterior coincide con los reportes [31,32] para los carbones activados cuyas regiones características se resumen en la tabla 4.1.

Capítulo 4. Resultados y Análisis

Tabla 4.1. Regiones asignadas en IR a los grupos funcionales en carbonos activados

Grupo Funcional	Región Asignada cm^{-1}
Anhídrido Carboxílico	980-1300 1740-1880
Carbonilo	1100-1500 1590-1600
Carboxilo	1120-1265 1665-1760 3200-3251
Lactónico	1160-1370 1675-1790
Fenólico	1000-1220 1160-1200 2500-3620
Quinónico	1550-1680
Éter	1000-1300 1085-1190
C=C, C-H aromáticos, alquilos	1410-1500
C-H	2600-3000

Tomado de 31,32

Al comparar los espectros IR de los cuatro CA (G60, RX3, RB3 y CNR) se encuentran diferencias entre ellos, tal como se observa en la figura 4.2. Estas diferencias dan cuenta de la presencia o ausencia de grupos funcionales en diferente proporción para cada CA.

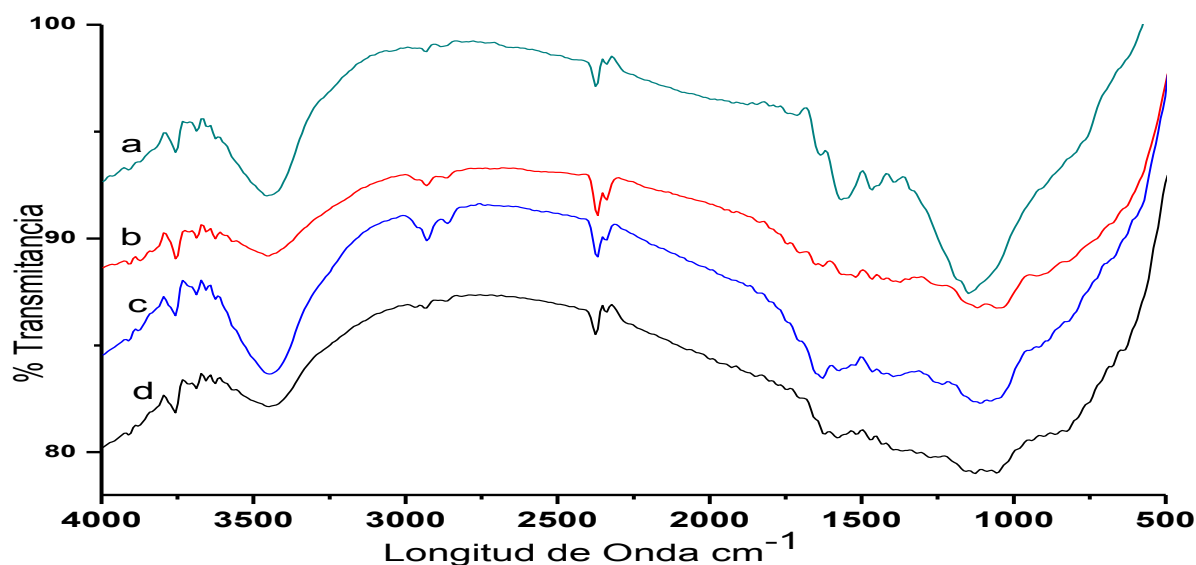


Figura 4.2. IR de soportes CA a) G60 b) RX3 c) RB3 d) CNR

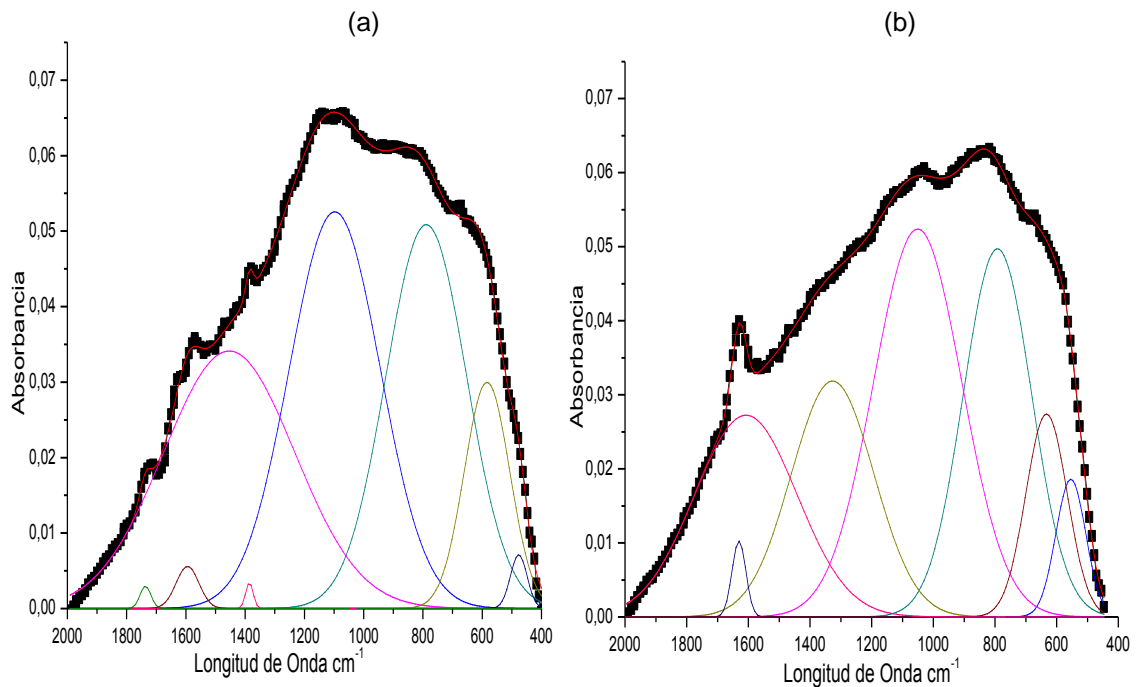
Capítulo 4. Resultados y Análisis

Los carbones G60 y RB3 tienen más pronunciada la banda de vibración correspondiente al grupo O-H del ácido carboxílico, a una longitud de onda de 3400 cm^{-1} , al igual que las bandas de los grupos funcionales entre 1800 y 800 cm^{-1} , (figura 4.2 a, c) respectivamente. Por su parte los carbones CNR y RX3 presentaron bandas de menor intensidad correspondientes a la vibración O-H y en la región entre 1800 y 800 cm^{-1} , (figura 4.2 b, d).

Para ampliar la información a nivel superficial se realizó un análisis por deconvolución.

4.1.1.1. Estudio de deconvolución

La deconvolución se refiere a las operaciones matemáticas empleadas en restauración de señales, con el fin de recuperar datos fundamentales que hayan sido “degradados” por un proceso físico. En este caso, la región de interés a deconvolucionar comprende entre 2000 y 400 cm^{-1} (figura 4.3) donde se logró determinar la presencia y cantidad de distintos grupos superficiales como, carbonilos, quinonas y grupos alquilo presentes en la superficie de los CA. En la tabla 4.2 se encuentran consignadas las bandas características de cada tipo de CA y el área de integración de cada banda. Como se observa en la tabla 4.2 los cuatro tipos de soportes presentan una componente similar entre 1700 y 1600 cm^{-1} característica de la vibración C=O correspondiente a grupos carbonilo y quinonas. Al comparar el área de integración se observa que el soporte RX3 presenta mayor cantidad de estos grupos en su superficie, en comparación con los demás CA.



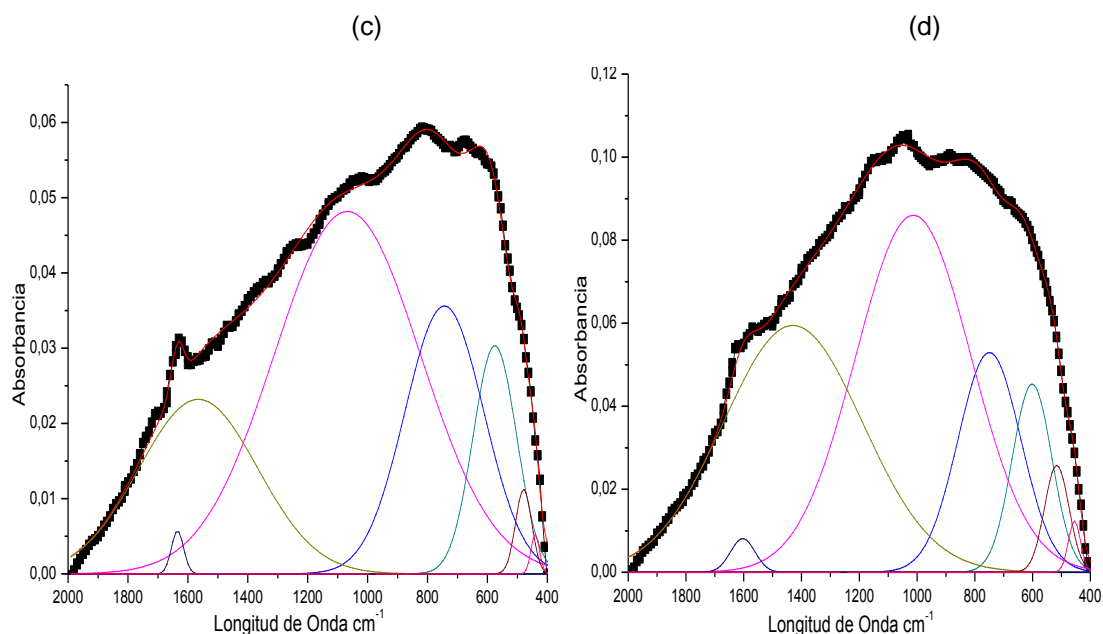


Figura 4.3 Deconvolución de IR de Soportes a) G60 b) RX3 c) RB3 d) CNR.

Adicionalmente se observan componentes a 1300 y 1500 cm^{-1} aproximadamente, correspondientes a la vibración C-H y C=C propias de grupos alquílicos y aromáticos en todos los soportes, indicando una presencia de grupos hidrofóbicos en los CA. La tabla 4.2 muestra que los soportes CNR y RB3 presentan mayor cantidad de estos grupos según el área de integración. Es importante reconocer la presencia de estos grupos en los CA, ya que estos intervienen en la deslocalización de carga cuando se presenta la descomposición térmica, que afecta la adsorción del óxido de cobalto impregnado. Finalmente se observa una componente característica entre 1000 y 1100 cm^{-1} originaria de vibraciones C-O y C-OH de grupos éter y fenólicos respectivamente, según el área de integración de esta banda el CA RB3 contiene mayor cantidad de estos grupos en su superficie.

Tabla 4.2. Datos de la deconvolución de IR de los CA

CA	Región de Banda cm^{-1} (Carbonilo, Quinona, alquilos)	Área Bajo la Curva
G60	1594	96
	1453	32
	1097	384
RX3	1608	415
	1326	336
	1050	358
RB3	1634	51
	1565	496
	1067	610
CNR	1603	106
	1429	604
	1012	499

Capítulo 4. Resultados y Análisis

La tabla 4.2 muestra en la columna correspondiente al “área bajo la curva” las diferencias en la cantidad y en la variedad de grupos expuestos en la superficie de los soportes, los cuales desempeñan un rol importante en la preparación de los catalizadores y en su actividad catalítica.

4.1.2. Reducción a temperatura programada (RTP)

Los reportes indican que los grupos que se reducen en el carbón activado hacen parte de la superficie oxigenada expuesta y de los sitios vacantes e insaturados del carbono, generados por la descomposición térmica de la superficie oxigenada [28].

Las curvas RPT de los tipos de soportes suministrados por Norit RX3, RB3 y CNR (figura 4.4) se observan claramente las diferencias en el carácter reductivo para cada CA, cuando se comparan las siguientes características:

- ✓ El máximo consumo de hidrógeno a través del rango de temperatura.
- ✓ Temperatura máxima para el análisis en la cual no hay más consumo de hidrógeno.

En este caso los tres CA se encuentran dentro del rango de temperatura de reducción de la superficie química para los carbones activados (600-1000 K) [24]. Esto indica que el máximo en las curvas no hace parte de otra especie química (óxidos metálicos).

Así mismo la tabla 4.3 y la figura 4.4 b, evidencian que el CA CNR contendría grupos mas fácilmente reducibles, debido al rango de temperatura de reducción de aproximadamente 650 K, a diferencia de los CA RX3 y RB3, encontrándose grupos con mayor resistencia a la reducción, lo anterior concuerda con el análisis realizado por IR en donde se observa que el CA CNR tiene mayor presencia de grupos tales como fenoles y alquilos, que se reducen mas fácilmente (tabla 4.2, pág. 37).

Tabla 4.3. Integración del área total de consumo de hidrógeno

Muestra	Integración del Área Total de Consumo de Hidrógeno*	Temperatura Máxima de Consumo de Hidrógeno
RX3	930,6	1190
CNR	567,1	700
RB3	382,2	900

* suma total integraciones del área de consumo de hidrógeno por deconvolución

Adicionalmente, se determinaron diferencias en la cantidad de grupos presentes en la superficie de cada CA, integrando el consumo total de hidrógeno (tabla 4.3), observándose que el CA RX3 (figura 4.4 b) presenta un mayor consumo dado que la integración del área total es de 930,6. Esto sugiere que este carbón contendría mas grupos reducibles en su superficie y por ende mayor presencia de grupos

oxigenados superficiales. Por los datos observados en la tabla 4.3 se puede concluir que el carbón RX3 presenta mayor cantidad de grupos oxigenados que los CA CNR y RB3 por ello para observar las diferencias entre dos CA (CNR, RB3) por su similitud en el análisis RPT, se realizó un análisis por desorción a temperatura programada.

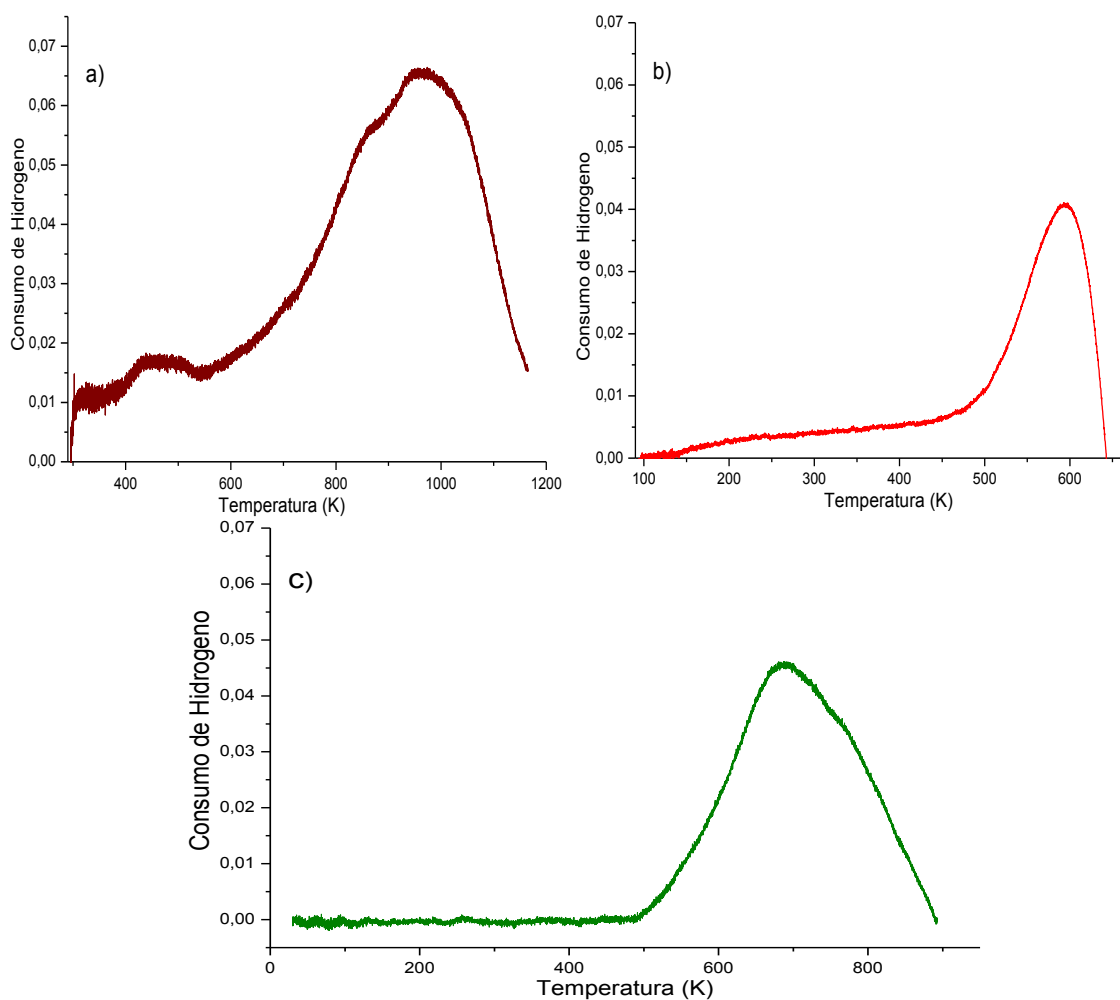


Figura 4.4. Curvas RPT de CA a) RX3 b) CNR c) RB3

4.1.3. Desorción a temperatura programada (DTP)

El análisis DTP realizado sobre los carbones CNR y RB3, nos permitió conocer más en detalle las diferencias en los grupos funcionales entre estos por medio de la desorción de CO y CO₂.

Según la bibliografía consultada [28, 33, 34], el análisis DTP de un carbón activado presenta descomposición de CO y CO₂ a diferentes rangos de temperatura, proporcionando información sobre la cantidad de grupos superficiales tales como ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, lactonas, fenoles y

Capítulo 4. Resultados y Análisis

carbonilos o quinonas. A temperaturas entre 150-450 °C se observa la descomposición CO_2 originaria del ácido carboxílico y entre 400-650°C, la de los anhídridos carboxílicos y lactonas. A temperaturas entre 600-800°C se observan picos de descomposición CO de anhídridos carboxílicos y fenoles, y entre 750-1000 °C para carbonilos y quinonas.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran las curvas DTP de los CA CNR y RB3 respectivamente, en ellas se observa la evolución de descomposición CO y CO_2 .

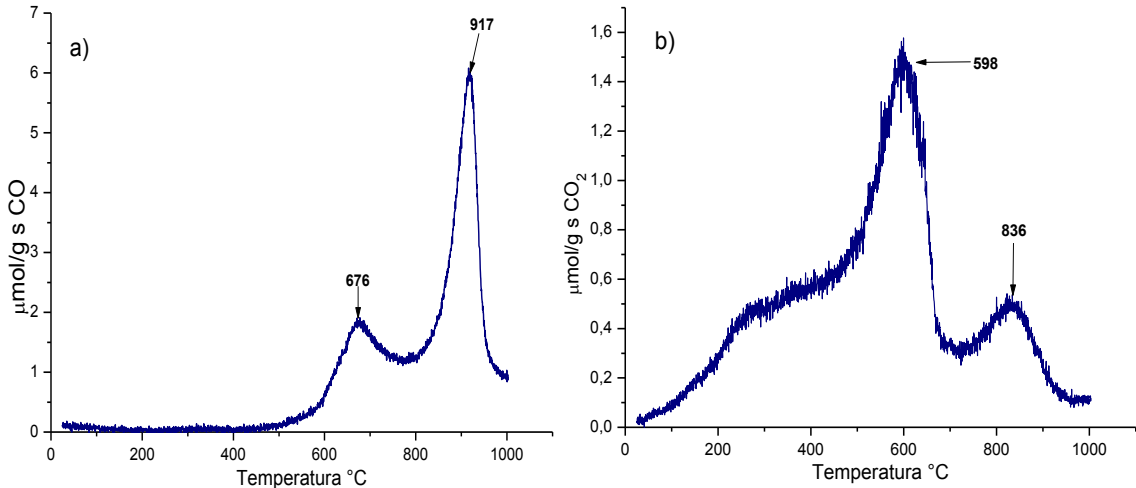


Figura 4.5. Análisis DTP de Soporte CNR a) desorción de CO b) desorción CO_2

Tal como se detalla en la figura 4.5 a, para el CA CNR, aparecen dos picos bien definidos a altas temperaturas de evolución CO (676, 917°C) originarios de grupos fenólicos, éter, carbonilo/quinona y anhídridos. En la figura 4.5 b, se observa la evolución de CO_2 , con dos picos bien definidos a 598 y 836 °C generados a partir de anhídridos y lactonas respectivamente. Adicionalmente, se puede notar un hombro aproximadamente a 300°C característico del ácido carboxílico.

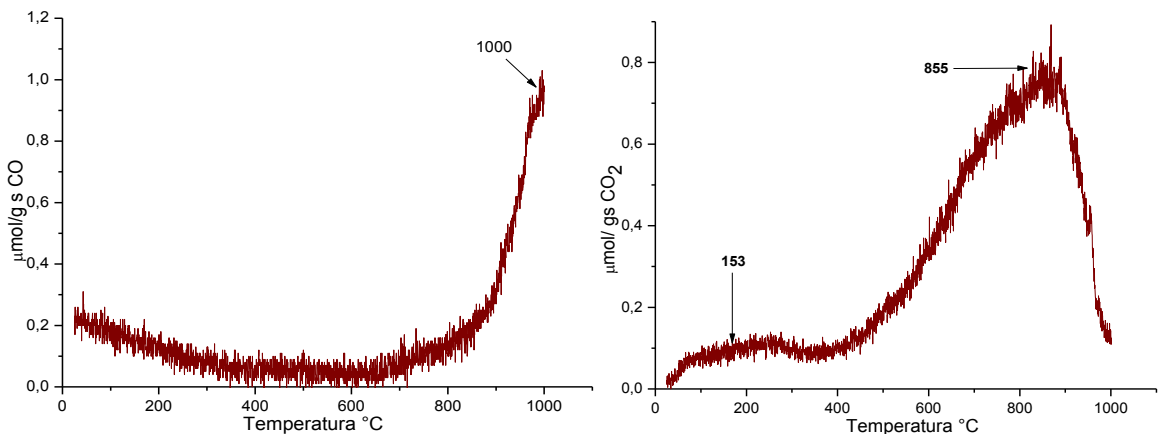


Figura 4.6. Análisis DTP de Soporte RB3 a) desorción de CO b) desorción CO_2

Capítulo 4. Resultados y Análisis

El análisis DTP del CA RB3 (figura 4.6), muestra claramente un aumento característico de CO en la región comprendida entre 700 y 1000 °C propia de grupos carbonilos/ quinonas (figura 4.6 a) y dos picos a 153 y 855 °C de evolución de CO₂ correspondiente a grupos ácidos carboxílicos y lactonas respectivamente (figura 4.6 b).

Al comparar el análisis DTP de CNR con RB3, la intensidad de los picos (figuras 4.5, 4.6) y la cantidad de desorción de CO y CO₂ (tabla 4.4), se concluye que el carbón CNR tiene mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados, lo cual concuerda con el análisis IR y RPT realizados anteriormente.

Tabla 4.4. Datos de desorción de CO y CO₂

Muestra	CO(μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)	O(μmol/g)
RB3	351	849	2049
CNR	2349	1394	5136

Por los análisis anteriores (RTP,DTP) se puede concluir que la cantidad de grupos superficiales de los CA RX3, RB3 y CNR, decrece de la siguiente manera: RX3>CNR>RB3.

4.1.4. Área superficial (BET)

Esta técnica permite medir el área superficial de los catalizadores y de CA mediante la adsorción y desorción de N₂, ayudando principalmente a determinar la superficie expuesta de cada carbón para la deposición de partículas de óxido de cobalto. En la tabla 4.5 se observan diferencias de área superficial entre los cuatro CA, donde se destaca el CNR por presentar una mayor área superficial y el G60 por exhibir la menor área. Estas diferencias podrían darse por la naturaleza del precursor, del agente de activación y las condiciones propias del proceso de activación, dado que estos factores afectan la morfología y estructura porosa del carbón activado [25].

Tabla 4.5. Área superficial de soportes de CA

Muestra	Área superficial (m ² /g)
G60	666,3
RB3	1110,3
RX3	1049,1
CNR	1247,9

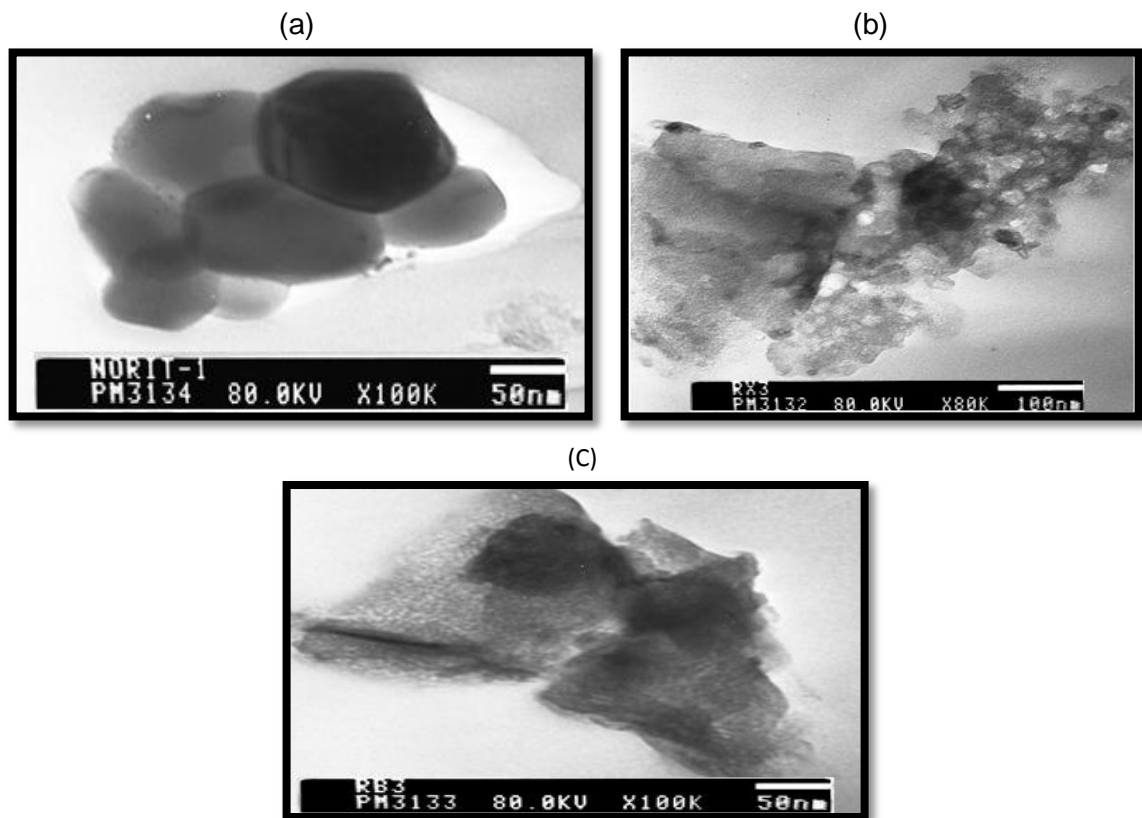
De acuerdo con los resultados obtenidos se comprueba que los carbones activados tiene áreas superficiales grandes entre (500-1900 m²/g) [25, 26], lo cual va a ser determinante en la adsorción del sustrato y en la impregnación de óxido de cobalto, ya que se va a tener un efecto en la impregnación de la cantidad de

Capítulo 4. Resultados y Análisis

fase activa en la superficie del CA. Así mismo estas diferencias en las áreas superficiales indican diferencias en la estructura interna de los carbones activados.

4.1.5. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica permitió estudiar la morfología de los carbones. En la figura 4.7 se observan las imágenes MET de los 4 CA utilizados, a partir de las cuales se puede determinar que sus características morfológicas son distintas. En los soportes tipo RX3, RB3 y G60 (figura 4.7 a, b, c) predomina una amorficidad, mientras que el tipo CNR (figura 4.7 d) se observa un estructura de canales internos a lo largo de todo el carbón activado. Estas diferencias morfológicas están dadas principalmente por el método de activación de cada carbón y de la materia prima utilizada para su fabricación. Como lo demuestra Rodríguez [35] la activación química genera estructuras o morfologías mas ordenadas a diferencia de la activación térmica donde se obtiene estructuras menos ordenadas. En este caso y según las especificaciones de NORIT, el carbón CNR es preparado por activación química con ácido fosfórico [36], explicando así su morfología ordenada a diferencia de los otros en donde se reporta que su activación fue por tratamiento térmico. Los canales observados en CNR son de gran importancia resaltarlos, debido a que en estos pueden interaccionar directamente las partículas metálicas, ayudando a su dispersión más homogénea a lo largo de todo el soporte y a la difusión de reactivos en el soporte.



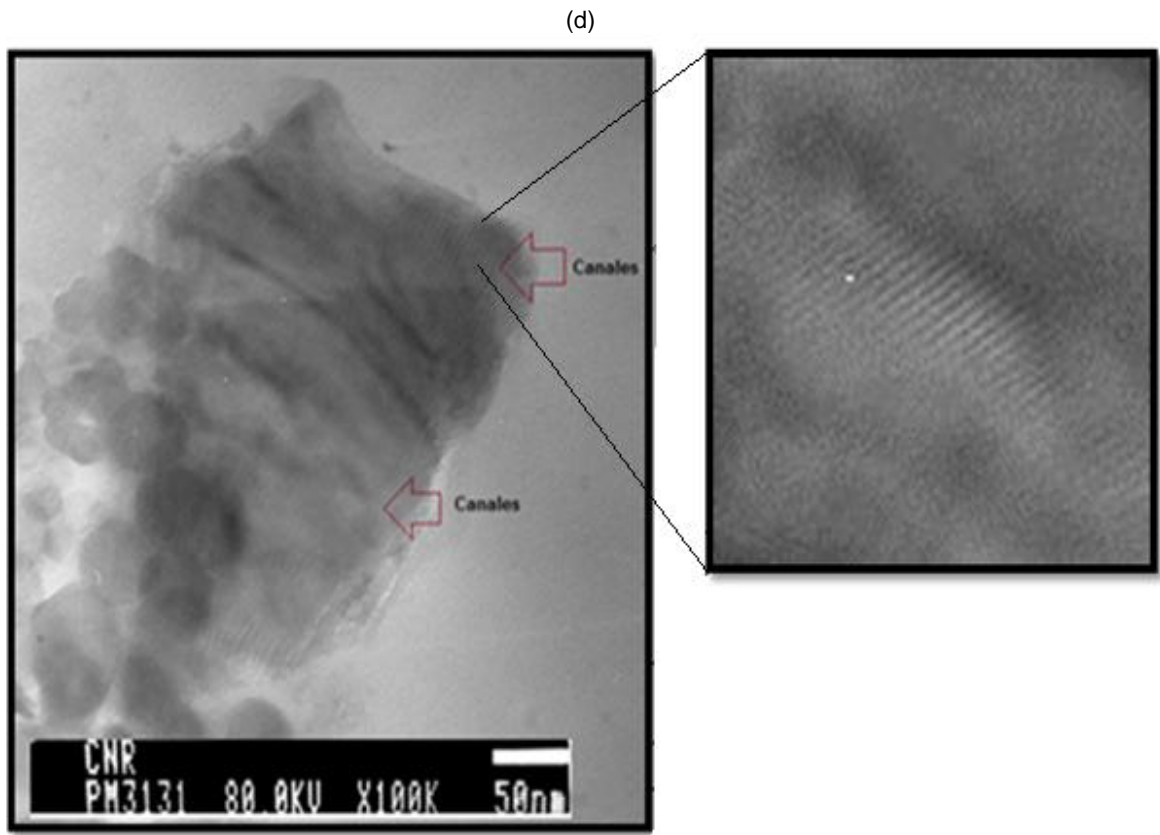


Figura 4.7. Imágenes MET de soportes de CA a) G60 b) RX3 c) RB3 d) CNR

4.1.6. Difracción de rayos X (DRX)

Permite determinar e identificar fases y cristalinidad en los CA. En la figura 4.8 se observa principalmente la amorficidad de todos los CA lo cual es consistente con los resultados de MET.

Cabe resaltar que el soporte CNR tiene una estructura más ordenada, debido al pico que se observa aproximadamente a 27° (2θ), indicando un cierto orden a larga distancia (carbón hexagonal según bases de datos del difractograma). El análisis MET del carbón CNR concuerda con las características morfológicas analizadas por DRX debido la estructura de canales internos que sobresalen en este CA.

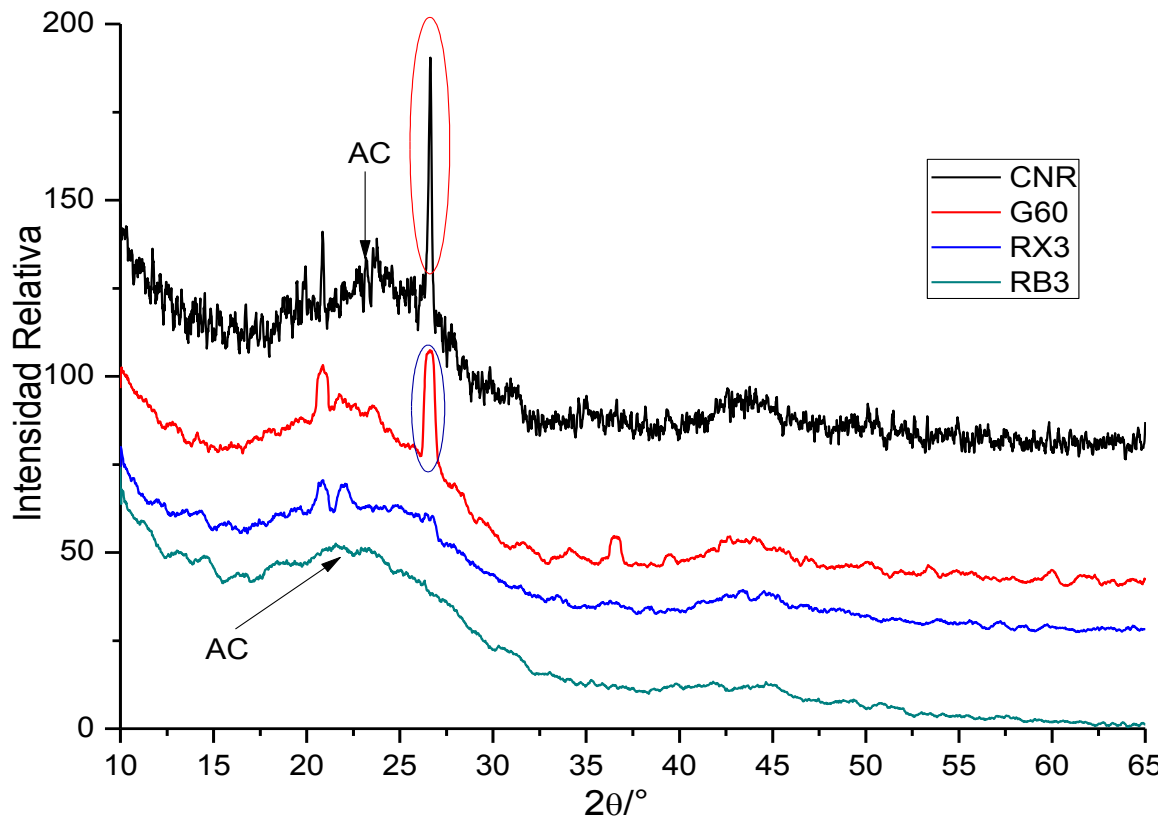


Figura 4.8. Difracción de Rayos X de CA

4.2. Caracterización de catalizadores

En esta sección se discutirá lo referente a las propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados, así mismo se intentará determinar los cambios generados en los soportes cuando se realiza este procedimiento.

4.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR)

El análisis infrarrojo de los catalizadores proporcionó información sobre cambios en los grupos funcionales en la superficie de los CA después de soportar el óxido de cobalto. En la figura 4.9 se observa el espectro IR de los cuatro catalizadores preparados. Se observan bandas características de vibración de estiramiento del enlace Co-O del óxido de cobalto, por la presencia de dos bandas pronunciadas a 572 y 664 cm^{-1} , evidenciando así la impregnación del óxido de cobalto en todos los CA.

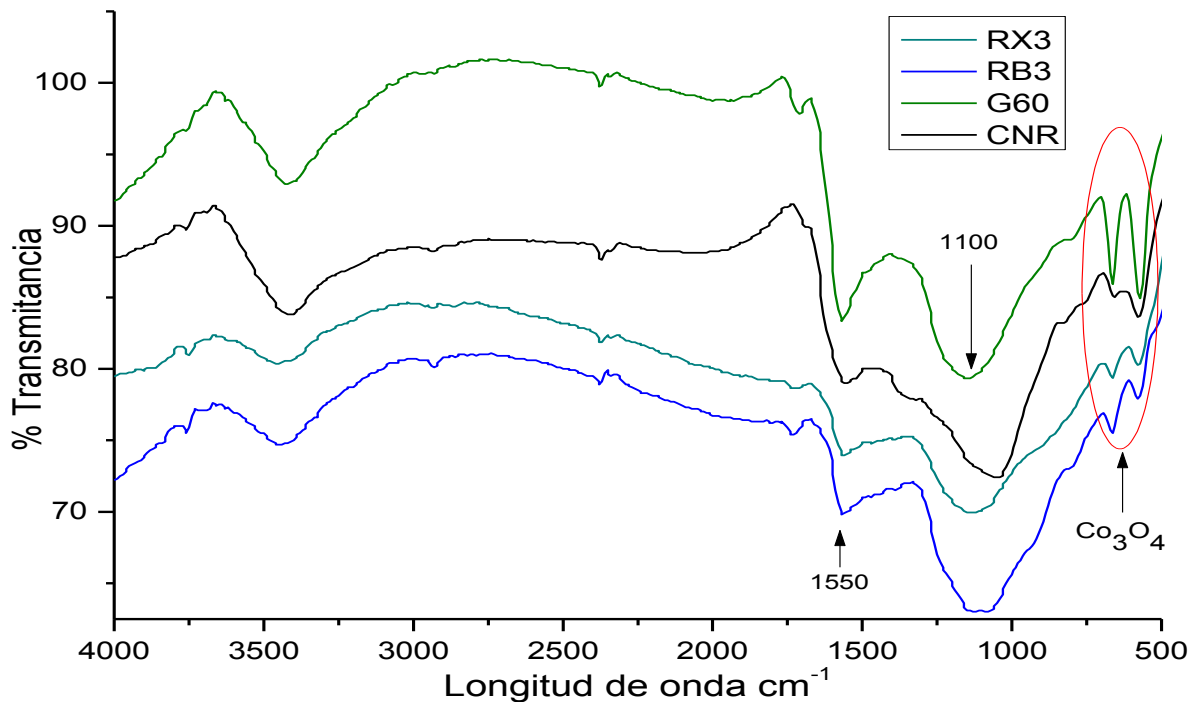


Figura 4.9. Espectro IR de los Catalizadores

Los reportes de Christoskova y Chih-Wei Tang [20,37] demuestran que el tipo de óxido que presenta estas dos bandas tiene una estructura tipo espinel (Co_3O_4). Para comprobar la procedencia de estas bandas se preparó óxido de cobalto en las mismas condiciones de preparación de los catalizadores y posteriormente se realizó el análisis a este sólido.

En la figura 4.10 se muestra el espectro IR de óxido de cobalto preparado confirmando las dos bandas correspondientes al óxido con estructura tipo espinel. La primera banda a 572 cm^{-1} es asociada con la vibración O-B_3 donde B hace referencia al Co^{+3} el cual se encuentra en posición octaédrica, y la segunda banda a 664 cm^{-1} es atribuida a la vibración A-BO_3 en donde A hace referencia al Co^{+2} el cual ocupa el tetraedro del sólido [20]. Es importante la presencia de este tipo de óxido de cobalto en estos catalizadores, ya que los reportes de Christoskova [20] indican que el óxido de cobalto tipo espinel es uno de los más activos para las reacciones de oxidación catalítica, por su combinación en los estados de oxidación y porque principalmente el Co^{3+} que ocupa posiciones octaédricas permite una fácil asequibilidad del sustrato en la oxidación.

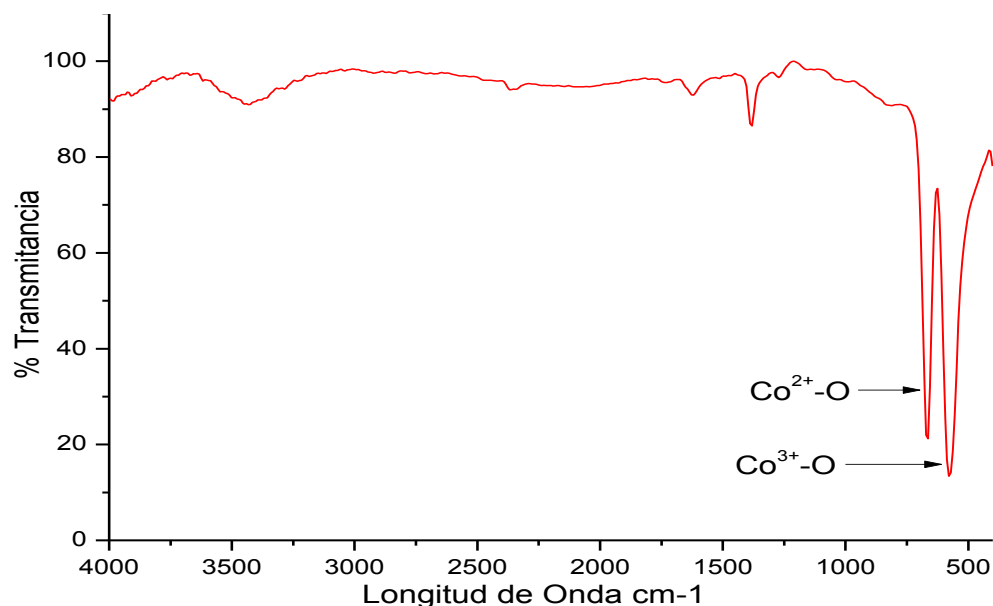


Figura 4.10. Espectro IR de óxido de Cobalto (Fase Activa).

Así mismo en la figura 4.9 se observa bandas más pronunciadas en la región comprendida entre 1800 y 500 cm⁻¹, esto puede deberse a la presencia de grupos tales como lactonas, anhídridos carboxílicos, fenoles o éteres, dado las bandas observadas a 1550 y 1100 cm⁻¹. También se observa la disminución de bandas de vibración de grupos característicos como carbonilos, quinonas y ácidos carboxílicos al comparar los espectros IR de los CA antes de soportar óxido de cobalto (figura 4.2, pág. 35). Los cambios observados anteriormente son atribuidos principalmente a la influencia de:

- ✓ óxido de cobalto durante la preparación.
- ✓ tratamiento térmico a 350° C.

Para verificar estas características generadas en los CA se determinó el efecto de tratamiento térmico en los soportes.

4.2.1.1. Efecto del tratamiento térmico

Los CA fueron sometidos a un tratamiento térmico igual al de los catalizadores. Su análisis IR proporcionó información sobre el cambio en los grupos funcionales en los cuatro CA durante la preparación de los catalizadores. La figura 4.11 demuestra que el tratamiento térmico genera que las bandas de adsorción atribuidas a las vibraciones O-H y C=O originarias de ácidos carboxílicos, carbonilos y quinonas respectivamente, menos intensas comparada con los catalizadores y los CA sin tratamiento térmico (figura 4.11). Esto sugiere que gran parte de estos grupos se descomponen por el calentamiento, lo cual es de suma importancia ya que los defectos generados por su pérdida, ayudan en gran medida a la adsorción

y activación de las especies reactivas de oxígeno (superóxido O_2^- , peróxido O_2^{2-}). Estas son importantes en la oxidación del alcohol [3].

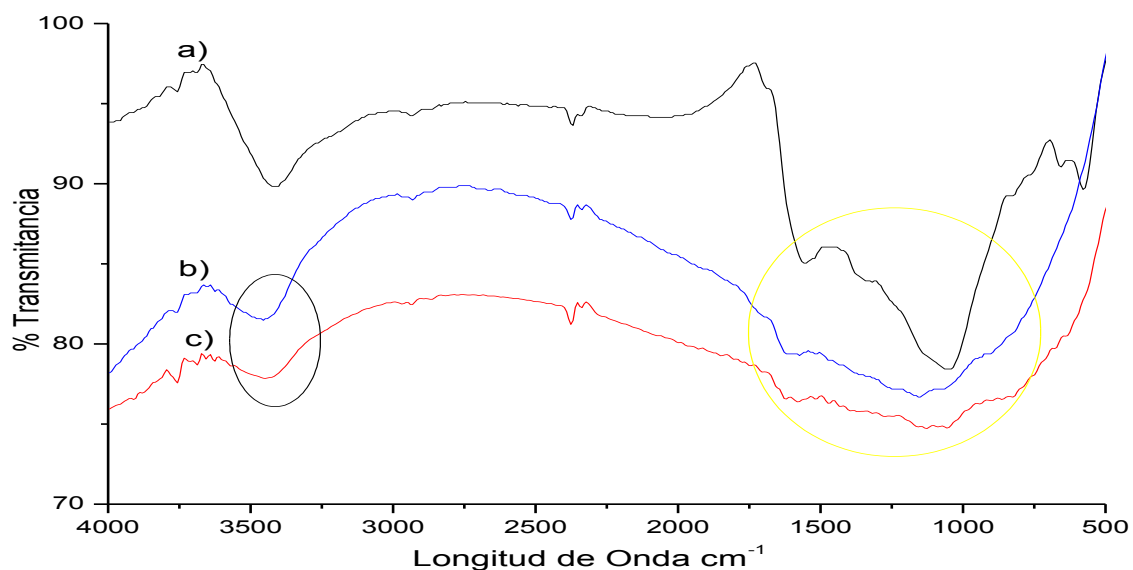


Figura 4.11. Espectro IR de a) catalizador Co_3O_4/CNR b) CNR sin tratamiento térmico c) CNR con tratamiento térmico ($350^\circ C$).

Así mismo al comparar el efecto del tratamiento térmico de los CA, con el cambio generado al soportar óxido de cobalto, se demuestra que hay un mayor efecto de la impregnación de las partículas de óxido metálicas en el CA CNR, debido al cambio significativo observado en la figura 4.11. Es importante resaltar que este mismo efecto se observó en los cuatro CA.

De igual manera, no se descartó estudiar el efecto que tiene el nitrato presente en el precursor, ya que este es un agente oxidante. Por tal motivo se determinó la influencia de los nitratos en la oxidación de los soportes.

4.2.1.2. Influencia de nitratos en el precursor

Los reportes de F. Rodríguez-Reinoso [38] indican que al impregnar óxido de cobalto en carbón activado partiendo de nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) en solución acuosa, se genera oxidación en la superficie del CA. Por lo anterior se estudió por espectroscopia IR el efecto y las características generadas por los nitratos del precursor en los CA en los cuales se observó diferencias en grupos funcionales por análisis RTP. En las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se observan los espectros IR de los soportes CNR, RB3 y RX3 respectivamente, en estos IR se compara el CA tratado con HNO_3 (a), el CA impregnado con $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$, tratado a $110^\circ C$ durante 12 horas (b) y finalmente el CA sin ningún tratamiento (c).

Los IR de los soportes tratados con ácido e impregnados, evidencian cambios en las bandas de absorción IR en la región de 3500 cm^{-1} , y entre 1800 y 1000 cm^{-1}

Capítulo 4. Resultados y Análisis

con respecto al CA sin ningún tratamiento. En todos los casos se observan bandas con mayor intensidad, indicando así un proceso oxidativo por lo nitratos, esto debido a que el tratamiento térmico genera la liberación de especies de óxido nítrico y vapor de agua generando a su vez ácido nítrico (HNO_3), el cual interacciona con la superficie de cada CA oxidándola y provocando un carácter más ácido en los carbones. Se puede observar de igual forma, que los nitratos presentes en el precursor generan más oxidación en los grupos del CA, que al ser tratados con HNO_3 .

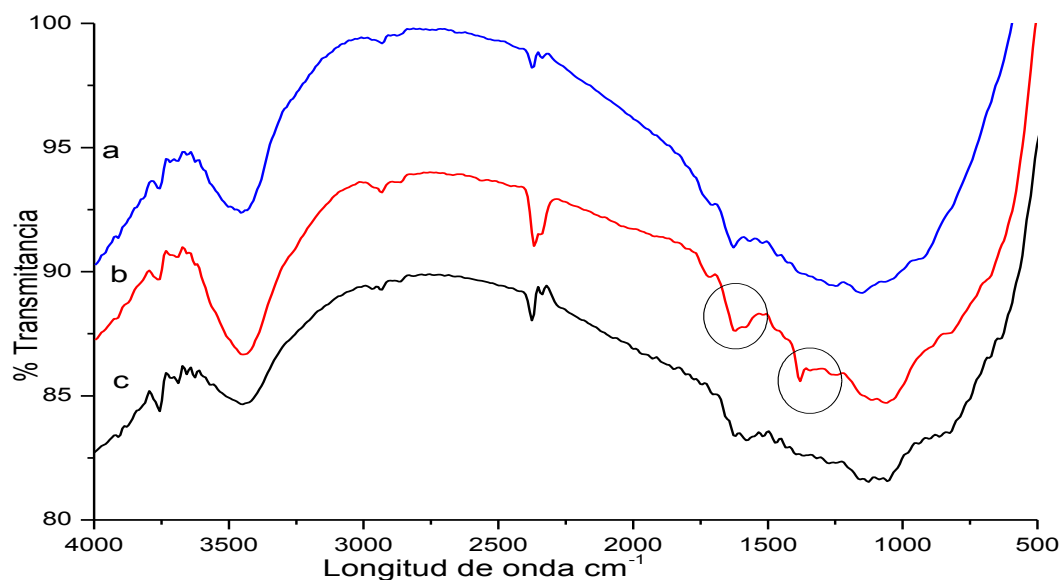


Figura 4.12. Espectro IR de CA CNR a) tratado con ácido (HNO_3) b) impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) sin ningún tratamiento

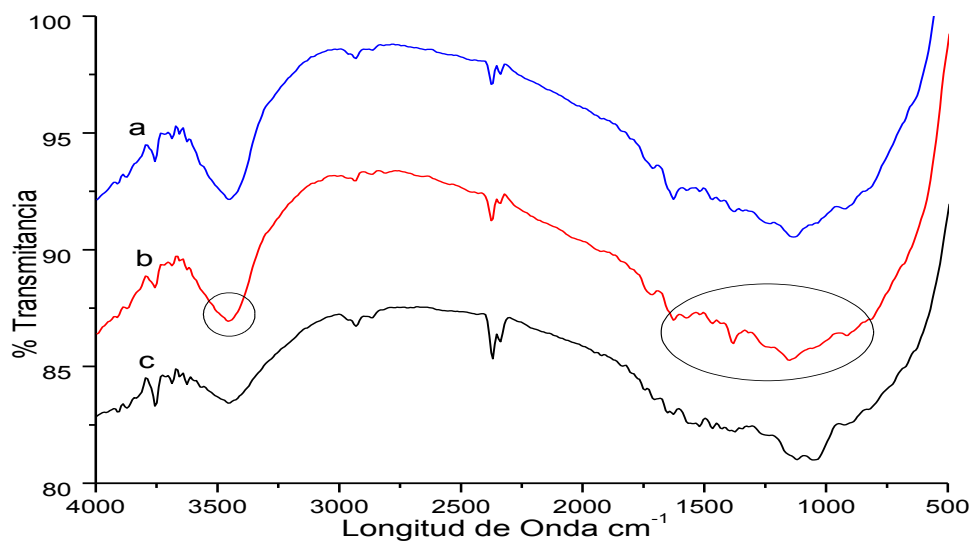


Figura 4.13 Espectro IR de CA RX3 a) tratado con ácido (HNO_3) b) impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) sin ningún tratamiento

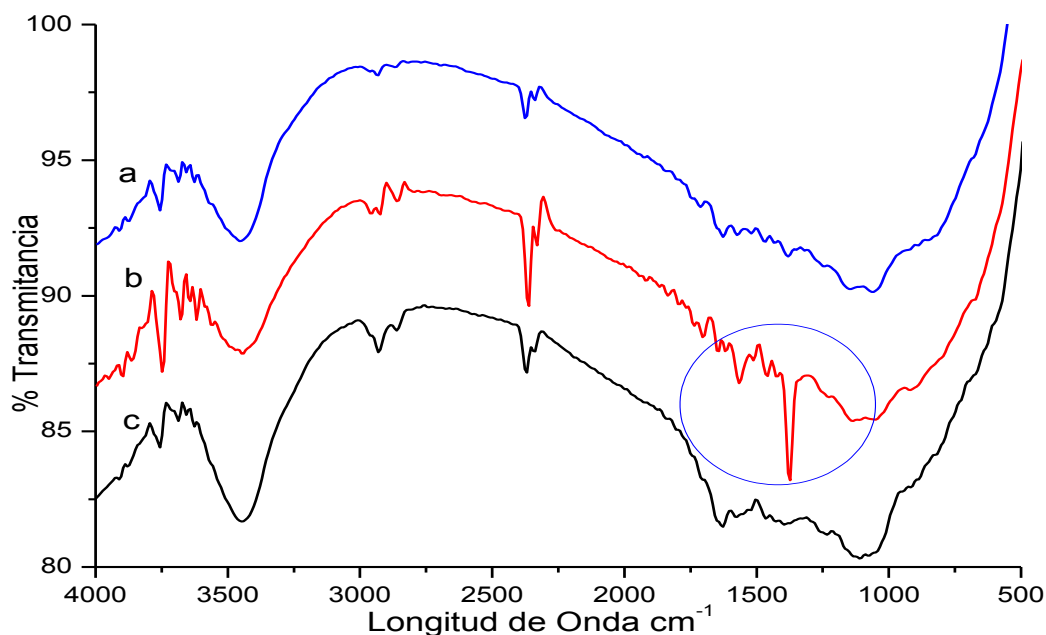


Figura 4.14 Espectro IR de CA RB3 a) con tratamiento ácido (HNO_3) b) impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) sin ningún tratamiento.

En los carbones tipo CNR, RX3, RB3 (figura 4.12, 4.13, 4.14) se observan cambios significativos con respecto al CA sin ningún tratamiento. A 3400 cm^{-1} aproximadamente la banda de vibración O-H es mucho más prolongada para los CA CNR y RX3 indicando la generación de grupos ácidos carboxílicos y por ende el aumento en la acidez de estos, a diferencia del soporte RB3 en el cual fue menor la presencia de estos grupos ácidos, tal como se observó en el análisis DTP. En la región comprendida entre 1800 y 1000 cm^{-1} , se presentan bandas más pronunciadas en todos los soportes, destacándose el soporte RB3 en donde se observa una banda a 1400 cm^{-1} correspondiente a vibración C=O del carbonilo. De igual forma se determinó que el efecto más significativo en los CA se da principalmente al impregnar las partículas de óxido metálicas en los 4 CA (figura 4.9).

4.2.2. Área superficial (BET)

El área superficial ayudó a conocer la superficie expuesta de los catalizadores para la adsorción del sustrato y agente oxidante (O_2). Al comparar el área de los CA (tabla 4.5, pág.41) con el área superficial de los catalizadores (tabla 4.6), se observan ciertas variaciones como son: Ligeros aumentos en el área para los catalizadores soportados en CA G60, RB3 y RX3 y una gran disminución del área en el catalizador soportado en CNR.

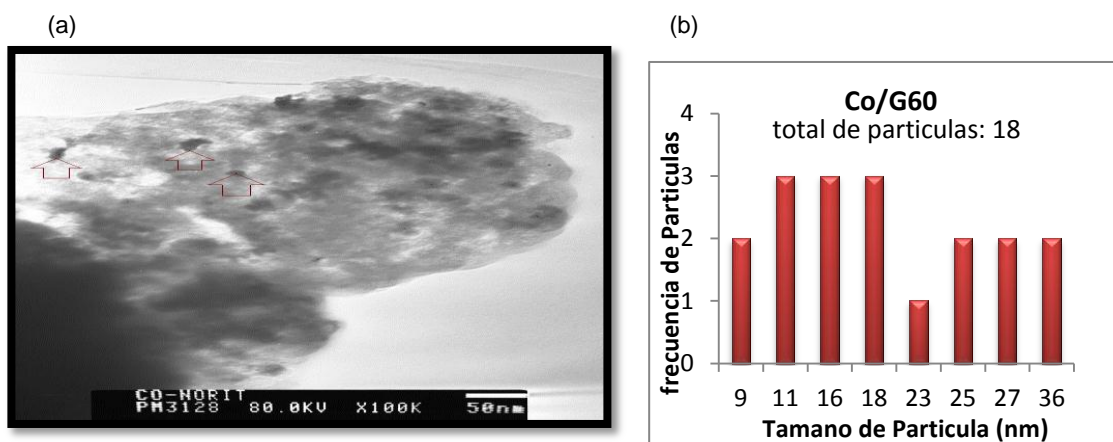
Al comparar estos resultados se determina que cada soporte interacciona de manera distinta con las partículas de óxido de cobalto impregnadas, debido a las diferencias que tiene cada CA en su superficie química. En el caso donde disminuyó el área superficial ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$), se nota que este CA, tiene como característica la presencia de una gran variedad de grupos superficiales oxigenados, como se demostró en los análisis anteriores (DTP, RPT, IR). Esto demuestra que durante el tratamiento térmico varios de estos grupos se descomponen. La disminución en el área superficial del CA CNR es un indicativo del daño provocado por el tratamiento térmico sobre los canales internos del CNR, provocando una menor interacción del óxido de cobalto con la estructura de este soporte, disminuyendo así el área expuesta inicialmente. Adicionalmente, como lo reporta Francisco Rodríguez [25], grandes áreas superficiales generan que las partículas se introduzcan en los mesoporos del carbón, perdiendo el área generada por los microporos y por ende su disminución. En el caso de los catalizadores donde hubo un ligero aumento del área superficial con respecto al soporte, se observa que este aumento no es tan significativo y principalmente ocurre porque se ve expuesta la superficie del óxido de cobalto impregnado que interacciona con el adsorbato (N_2).

Tabla 4.6. Área superficial de los catalizadores

Catalizador	Área superficial (m^2/g)
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$	692,5
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$	1099,7
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$	1049.9
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$	674,4

4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica permitió estudiar la morfología, tamaño y distribución de las partículas de óxido de cobalto impregnadas. La figura 4.15 y 4,16 registra las imágenes MET de los catalizadores evidenciando la presencia de nanopartículas de óxido de cobalto (< 50nm) soportadas (señaladas en rojo).



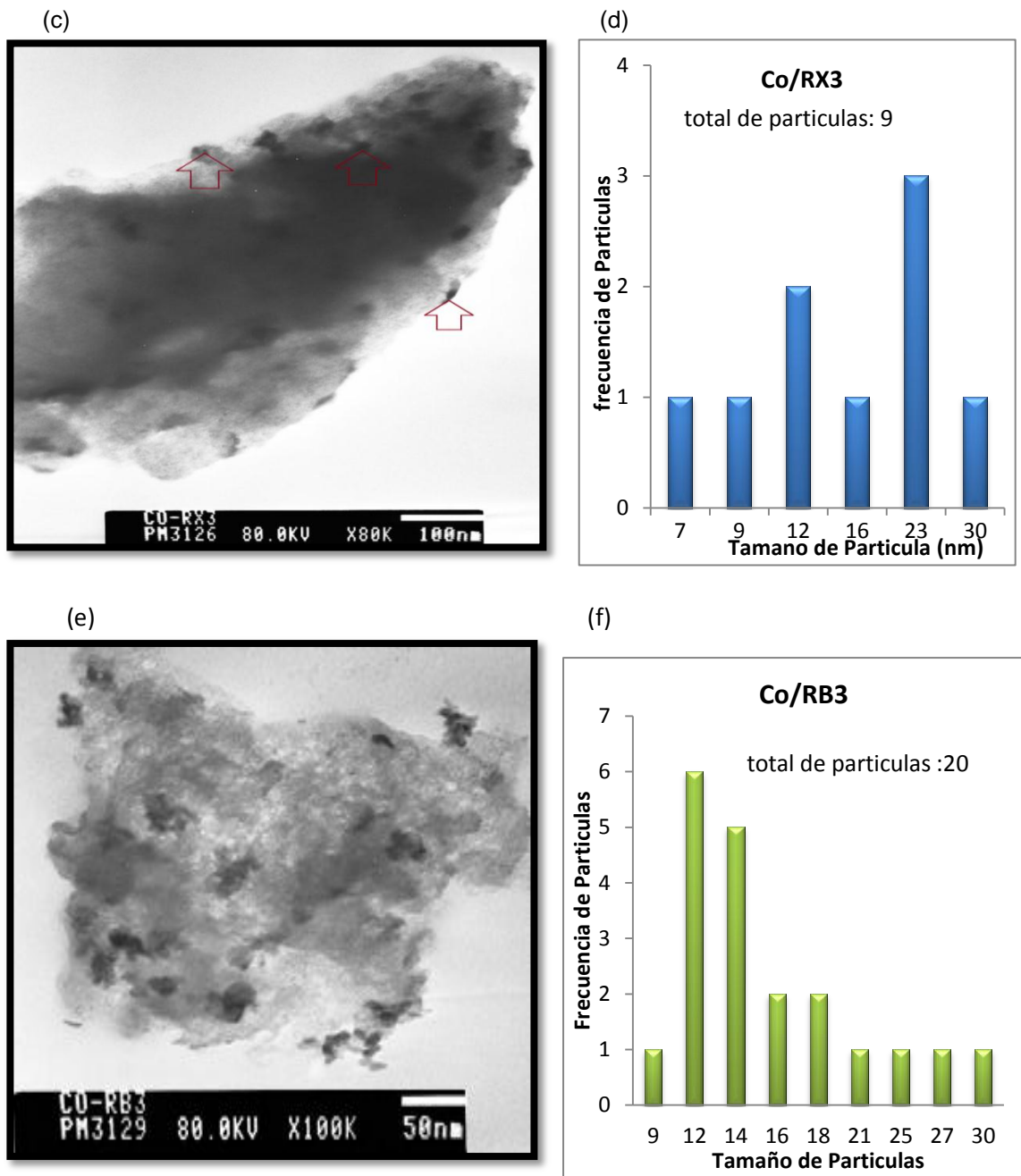


Figura 4.15. Imágenes e Histogramas MET de los catalizadores a, b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ c, d) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ e, f) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$.

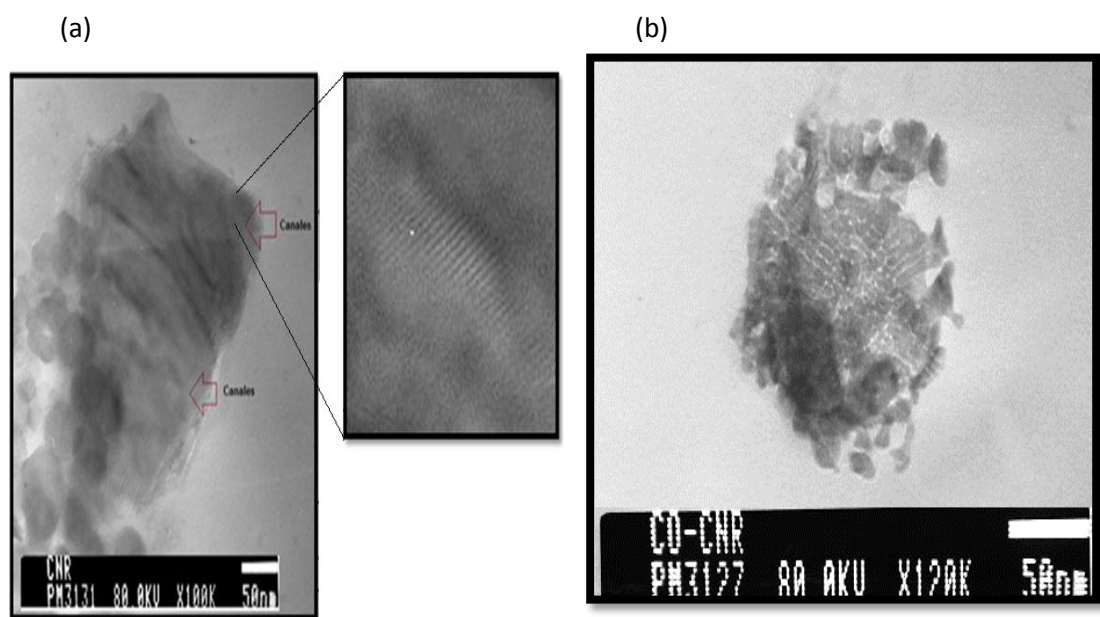


Figura 4.16. Imágenes MET a) AC CNR b) Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$

Las imágenes MET de los catalizadores evidencian cambios en la morfología de los carbonos al ser impregnados, esto debido en parte al tratamiento térmico, oxidativo generado durante la preparación del catalizador, así como a la impregnación de partículas de cobalto. La figura 4.16 destaca la diferencias morfológicas presentadas en el catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$, en donde se observa la pérdida de morfología principalmente en la estructura de canales internos presente en este CA (figura 4.16) y comprobando así, la pérdida de su área superficial. De igual forma, aunque en menor magnitud, se observaron cambios morfológicos en los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ (figura 4.15 a, b), ya que en el caso del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ se nota una estructura mucho mas uniforme, en contraste con el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ el cual tiene una estructura más amorfa. Los cambios observados en todos los catalizadores son a causa de una modificación en los grupos superficiales de los soportes y en su morfología. De la misma forma se observaron diferencias en la dispersión de las nanopartículas de óxido de cobalto en todos los soportes, esto debido principalmente a la interacción de la fase activa con las diferentes superficies expuestas, encontrándose una forma distinta de dispersión en todos los CA. Cuando se compara el catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ con $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$, se evidencia menos sinterización, como lo reporta Francisco Rodríguez [25] hay una mayor dispersión y menos sinterización de las partículas metálicas cuando hay mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales en el CA, lo que coincide con las características del soporte RX3 encontradas en el análisis RPT.

Por otro lado, el tamaño promedio de estas nanopartículas se determinó por medio de su frecuencia en el catalizador, para ello se realizaron histogramas en los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ (figura 4.15 b, c, f) en los cuales

Capítulo 4. Resultados y Análisis

se observaron más definidas estas nanopartículas. En cada histograma se determinó el tamaño de partícula con respecto a las frecuencias más significativas encontrándose los siguientes valores promedio de partículas; 14,5, 17,5, y 15 nm para los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ respectivamente, determinándose una mejor interacción en $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ por el efecto superficiales de los carbones mencionados anteriormente.

4.2.4. Espectroscopia absorción atómica (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica (AA) permitió determinar la cantidad de cobalto presente en los catalizadores, y determinar la estabilidad de la fase activa en el soporte. La curva de calibración realizada para este análisis fue preparada con patrones de (0.5, 1, 2, 4, 5, y 6 ppm) observándose un coeficiente de correlación ($R^2=0,9995$) que indica una muy buena linealidad. Tal como se observa en la tabla 4.7, los porcentajes de cobalto varían en gran medida en cada catalizador, lo que se da debido a las diferencias en las propiedades fisicoquímicas. La tabla 4.7 indica que el contenido de cobalto impregnado en los catalizadores es mayor cuando hay mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales en cada tipo de CA. Por tal motivo la interacción y estabilidad de las partículas de óxido de cobalto soportadas depende de la superficie química de los soportes. La causa de este efecto esta dada principalmente por la descomposición térmica de los grupos superficiales, los cuales dejan valencias insaturadas en el carbón, generando que se establezca e interaccione la fase activa más fácilmente con el CA.

Tabla 4.7. Contenido de cobalto en catalizadores.

Muestra	% Co
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$	15,2
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$	10.8
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$	9.80
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$	8,35

Como se determinó anteriormente en la caracterización de los catalizadores, las propiedades físico-químicas de los soportes de CA, tales como su superficie química y su estructura porosa, hacen que estos tengan propiedades particulares que se evaluaron en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

4.3. Reacción de oxidación de alcohol bencílico con catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$

Se escogió la oxidación de alcohol bencílico como reacción modelo para observar el efecto de cada CA en las propiedades catalíticas del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ y en la generación de especies activas del agente oxidante (O_2). En primera instancia se determinó la influencia de la temperatura y flujo de oxígeno en el sistema de reacción sin catalizador (blanco de reacción) (figura 4.17). En este caso se

observó que la conversión por efecto de la temperatura y la presencia del agente oxidante es muy baja, alrededor de un 6% de conversión en alcohol bencílico, lo que indica que las condiciones por sí solas no son suficientes para generar una oxidación del sustrato.

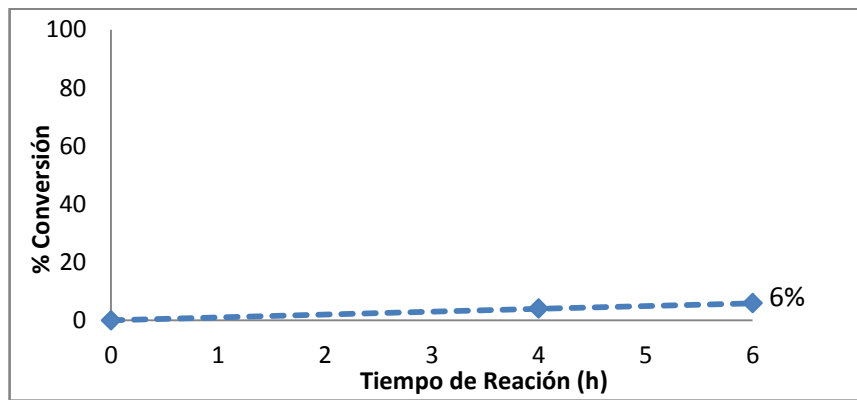


Figura 4.17. Conversión de Alcohol Bencílico en Ausencia de Catalizador

Por otro lado se determinó la actividad y efecto de la fase activa (Co_3O_4) en la reacción de oxidación, para tal fin se utilizó el equivalente de óxido de cobalto impregnado en el soporte de CA (10 mg).

Como se observa en la figura 4.18, el óxido de cobalto tipo espinel (Co_3O_4) es activo para la oxidación de alcohol bencílico, obteniéndose un 48,7 % de conversión de alcohol, en comparación con el blanco de reacción. Este efecto catalítico del óxido de cobalto está dado principalmente por el carácter ácido de Lewis de este óxido metálico. Adicionalmente, los reportes sugieren que en la superficie del óxido de cobalto se genera la deshidrogenación del alcohol bencílico y posterior producción de benzaldehído cuando está en presencia del agente oxidante (O_2) [3]. Adicionalmente se observó un 100% de selectividad hacia la producción de benzaldehído, lo cual hace que el óxido de cobalto tipo espinel sea un buen candidato para este tipo de oxidación selectiva.

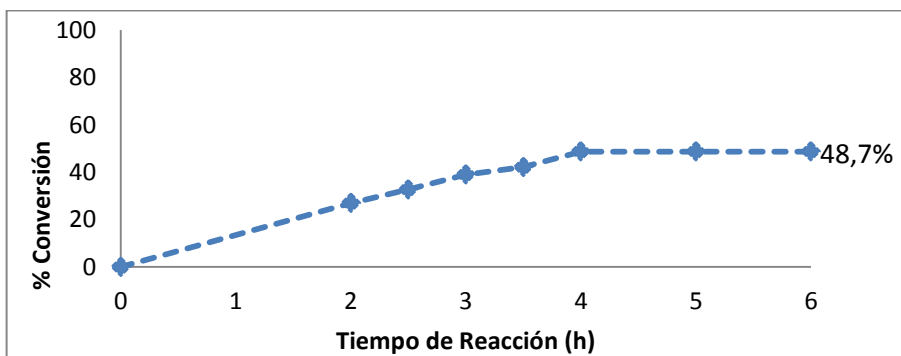


Figura 4.18. Conversión de Alcohol Bencílico en Presencia de Fase Activa Co_3O_4

Capítulo 4. Resultados y Análisis

Una vez evaluado el óxido de cobalto tipo espinel, el primer catalizador que se empleó fue el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$. En la figura 4.19 a), se observa el comportamiento del catalizador a lo largo del tiempo. La conversión obtenida con este catalizador a las tres horas de reacción fue del 100%. Este catalizador muestra un cambio significativo de actividad aumentando la oxidación del alcohol. En cuanto a la selectividad del catalizador, a las 2.5 horas se observa 100 % de selectividad hacia el benzaldehído, posteriormente se evidencia una disminución de esta selectividad con la formación de ácido benzoico, debido al continuó proceso oxidativo del oxígeno en el sistema de reacción, observándose al final una selectividad hacia benzaldehído y ácido benzoico de 74 y 26 % respectivamente (figura 4.19, b).

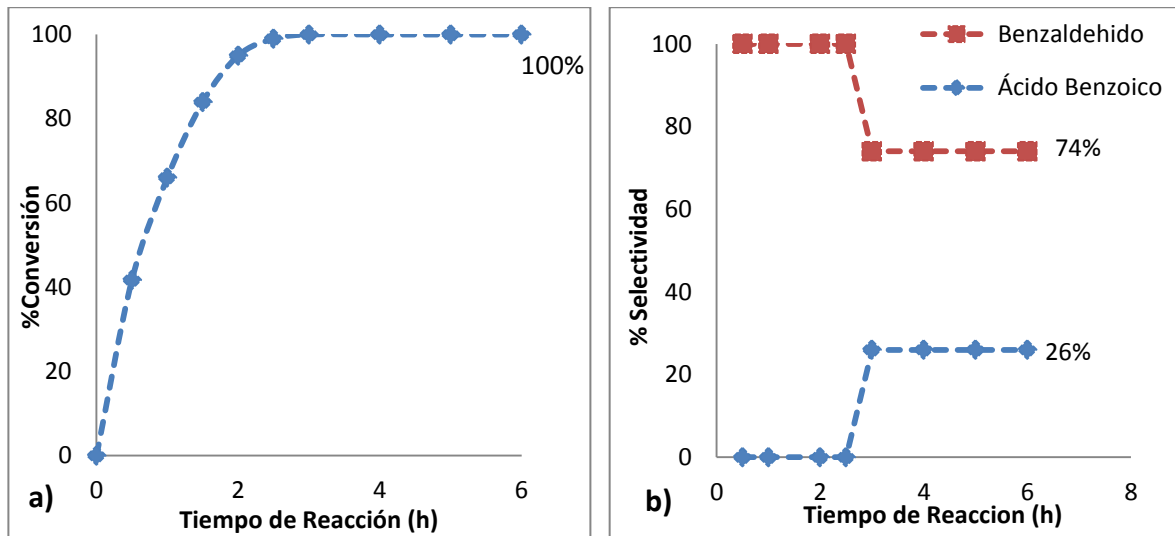


Figura 4.19. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$, a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad

El segundo catalizador evaluado fue el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$. En la figura 4.20 se muestra su comportamiento a lo largo de la reacción, la conversión de alcohol fue de 90.5% a las 5 horas de reacción, manteniéndose constante hasta la seis horas. En este caso se sigue observando un porcentaje de conversión mayor con respecto al óxido de cobalto (figura 4.18) y un 10% menos al compararlo con el catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ (figura 4.19 a).

La figura 4.20 b), muestra la tendencia en selectividad a través del tiempo evidenciándose un 100% de selectividad hacia el benzaldehído hasta las 4 horas de reacción, posteriormente se observa una disminución para al final obtener 51, y 49 % de selectividad en benzaldehído y en ácido benzoico, respectivamente.

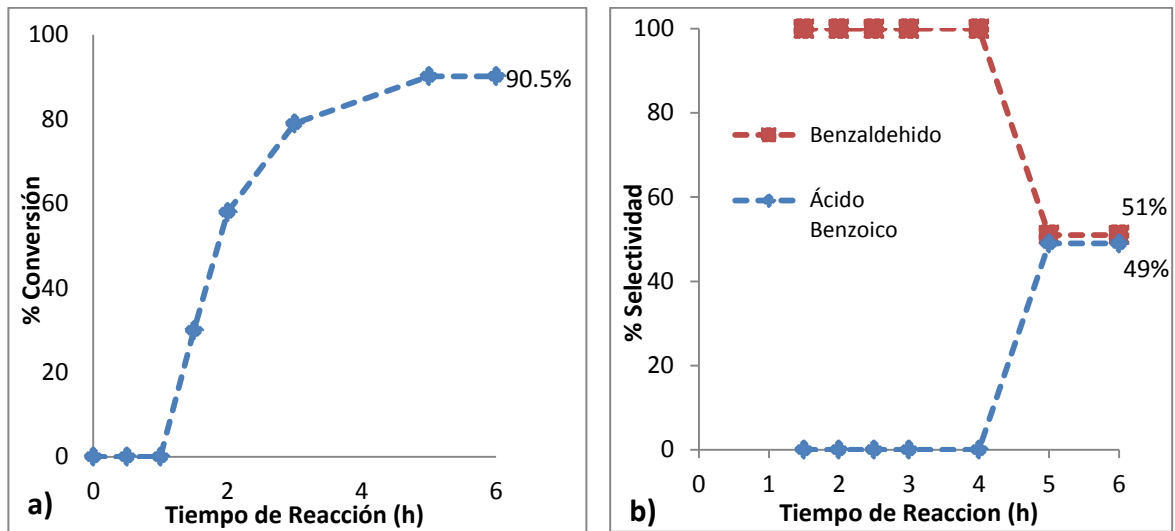


Figura 4.20. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad

El tercer catalizador evaluado fue el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$. La figura 4.21, a) muestra su comportamiento en el tiempo. El porcentaje de conversión obtenido fue de 66,2% a las 5 h. Al compararlo con los catalizadores anteriores se observa una gran disminución en la conversión, pero su conversión es un 17% mayor en comparación con el catalizador de óxido de cobalto tipo espinel. En el caso de la selectividad la figura 4.21 b), indica que este catalizador mantiene un 100% de selectividad a través de las 6 horas de reacción.

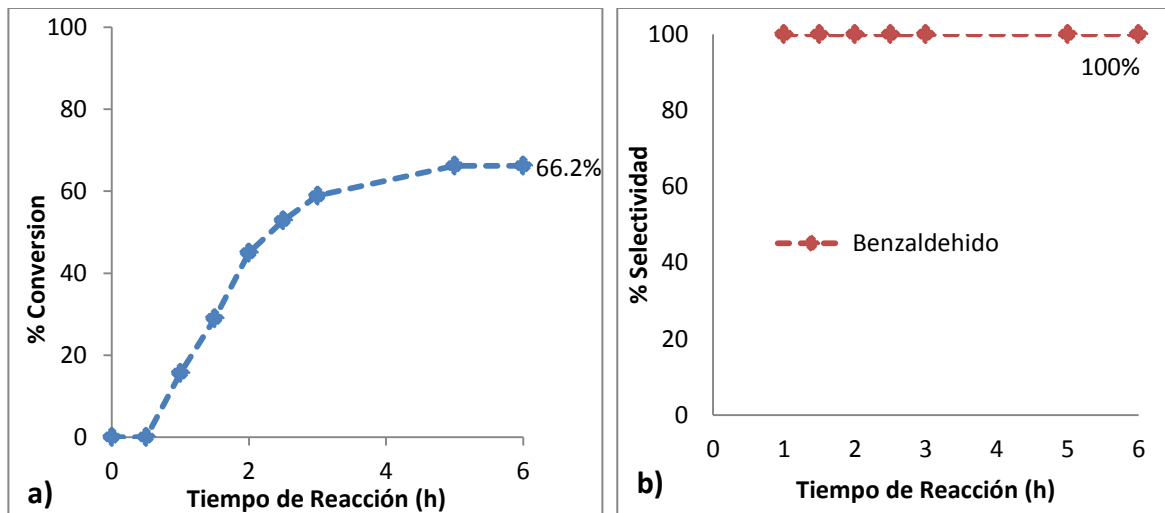


Figura 4.21. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad

Con el cuarto catalizador evaluado ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$)(figura 4.22) se observa que el porcentaje de conversión de alcohol bencílico para este catalizador es de 76,4%

Capítulo 4. Resultados y Análisis

para las seis horas de reacción, en este caso se observa que este presenta diferencias en la conversión con respecto a los otros catalizadores, evidenciando una mayor conversión con respecto a $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$, (figura 4.21 a) y en comparación la fase activa (figura 4.18), así mismo una menor conversión con respecto a los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$. En el caso del porcentaje de selectividad se observa un comportamiento similar al $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ manteniendo 100% de selectividad hacia la producción de benzaldehído desde la primera hora de reacción hasta las 6 horas (figura 4.22, b).

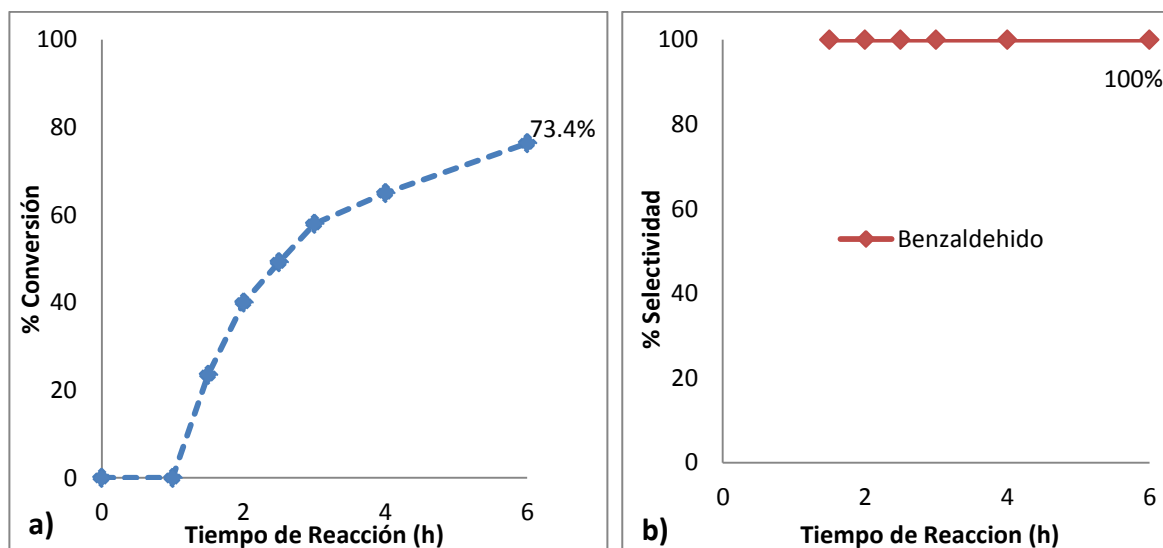


Figura 4.22. Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico en Presencia de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$ a) Porcentaje de Conversión b) Porcentaje de Selectividad

Como se evidenció, en todos los catalizadores hay un efecto sinérgico entre la fase activa (óxido de cobalto tipo espinel) y el soporte de (CA), ya que en todos los casos se observa un aumento en la conversión con respecto al Co_3O_4 sin soporte, lo cual refuerza lo reportado por A. Thomas [2,3].

La figura 4.23 muestra la comparación del desarrollo catalítico de los catalizadores, asociándose las diferencias a presentadas a dos factores:

- Las diferencias en los grupos superficiales oxigenados, siendo los CA RX3 y G60 los que muestran una mayor presencia de estos grupos, ya que en estos se da la activación y generación de especies reactivas de oxígeno superóxido O^{-2} y peróxido O_2^{2-} [3], evidenciándose un mayor poder oxidante y así mismo un cambio en el desarrollo catalítico del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ al utilizar distintos CA como soportes.

Capítulo 4. Resultados y Análisis

- ii) El porcentaje de cobalto, ya que es en su superficie donde tiene lugar la adsorción del alcohol bencílico, la deshidrogenación de este y la orientación hacia la formación de benzaldehído.

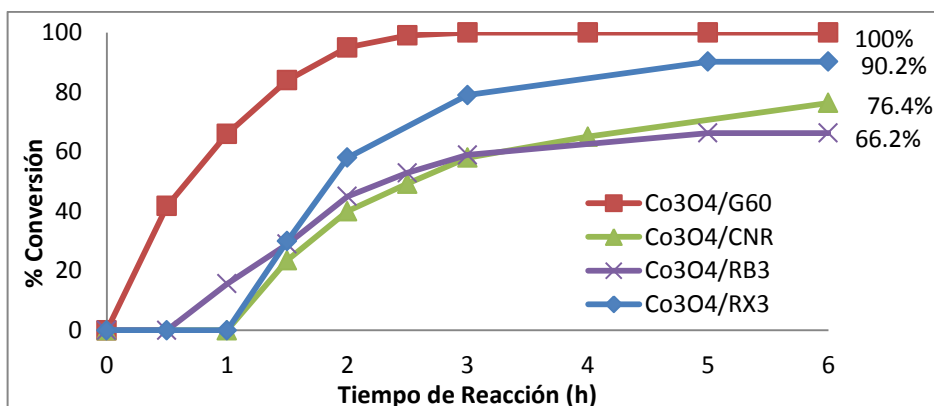


Figura 4.23. Porcentaje de Conversión de Catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$

Al examinar la cantidad de óxido de cobalto encontrada en cada catalizador, se determina que influye en el desarrollo de su actividad catalítica, a mayor concentración de cobalto impregnada mayor, porcentaje de conversión (tabla 4.8). Según A. Thomas esto indica que habría una mayor adsorción y posterior deshidrogenación del alcohol bencílico en la superficie del óxido de cobalto, aumentando así el porcentaje de conversión del alcohol bencílico.

Tabla 4.8. Resultados de test catalítico de oxidación de alcohol bencílico

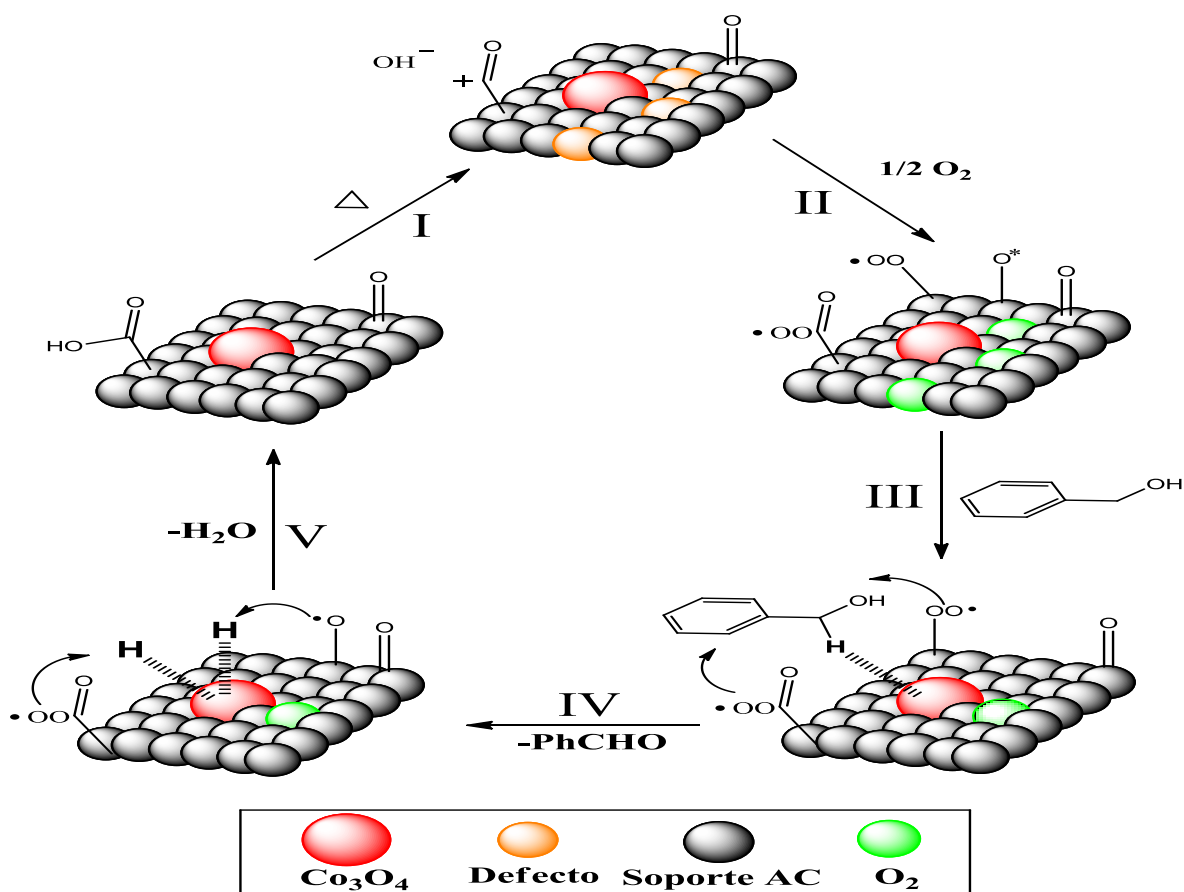
Sistema	% Conversión
Blanco	6
Co_3O_4	48,7
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$	100
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$	90,1
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$	76,3
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$	66,5

Para representar el sinergismo entre el CA y el Co_3O_4 se ha planteado un mecanismo de reacción en el esquema 6.

- I) Se generan defectos en el CA debido a la descomposición térmica de los grupos superficiales durante el calentamiento en la preparación del catalizador.
- II) Se da la adsorción de oxígeno molecular en los defectos generados por el tratamiento térmico y formación de especies activas.

Capítulo 4. Resultados y Análisis

- III) Se genera la adsorción y deshidrogenación del alcohol bencílico en la superficie del óxido de cobalto tipo espinel debido al carácter ácido de Lewis de este metal
- IV) Interacción entre las especies activas de oxígeno y el alcohol liberando benzaldehído.
- V) Los átomos de oxígeno en el soporte reaccionan con los hidrógenos presentes en la superficie formando agua y regenerando los defectos generados iniciando un nuevo ciclo.



Esquema 6. Mecanismo de Reacción de Oxidación de Alcohol Bencílico con Catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ [3]

4.3.1. Estudio de la estabilidad de los catalizadores empleados

Para examinar la estabilidad de los catalizadores se realizó la cuantificación de cobalto después de la reacción, por espectroscopia de absorción atómica, los resultados se resumen en la tabla 4.9.

Capítulo 4. Resultados y Análisis

En la tabla 4.9 se observa el porcentaje de cobalto antes y después de la reacción, así como el porcentaje de lixiviación de este óxido de los catalizadores después del primer test catalítico. Se evidencia una pérdida significativa de óxido de cobalto en todos los catalizadores, así mismo, el porcentaje de lixiviación de óxido de cobalto muestra una mejor estabilidad de los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$, debido a que tienen los porcentajes de lixiviación más bajos 18,7 y 15,4 % respectivamente, en comparación con los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$. La pérdida de estabilidad en los catalizadores es generada principalmente por la disminución de interacción de la fase activa y los grupos superficiales, además algunas partículas de óxido de cobalto pueden tener una menor interacción con algunos grupos superficiales del soporte debido a sus diferencias, generando así pérdida de óxido de cobalto.

Tabla 4.9. Porcentaje de cobalto en catalizador usado

Catalizador	% Co_3O_4 Fresco	% Co_3O_4 Utilizado	% de Lixiviación de Co_3O_4
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$	15,2	6,34	58,3
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$	10.8	7,36	31.8
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$	9.80	7.97	18.7
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$	8,35	7.06	15,4

Un análisis por IR permitió estudiar también la estabilidad de los catalizadores observándose si se conservan o no bandas características de los grupos funcionales. En las figuras 4.24 y 4.25 se observan los espectros IR de los catalizadores usados ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$), se observan cambios significativos por la disminución de la banda de vibración O-H del ácido carboxílico alrededor del 3400 cm^{-1} , debida principalmente al descomposición térmica, por otro lado en la región comprendida entre 2000 y 500 cm^{-1} se evidencian menos cambios en la características superficiales de los catalizadores, aun al ser tratados térmicamente a 350° C por dos horas. Adicionalmente se puede considerar que algunas bandas se mantiene por la interacción del oxígeno molecular con el carbón durante la reacción, indicando así que se cumple el mecanismo propuesto anteriormente en la reacción de oxidación de alcohol bencílico (esquema 6) indicando que se mantiene la estabilidad superficial del catalizador.

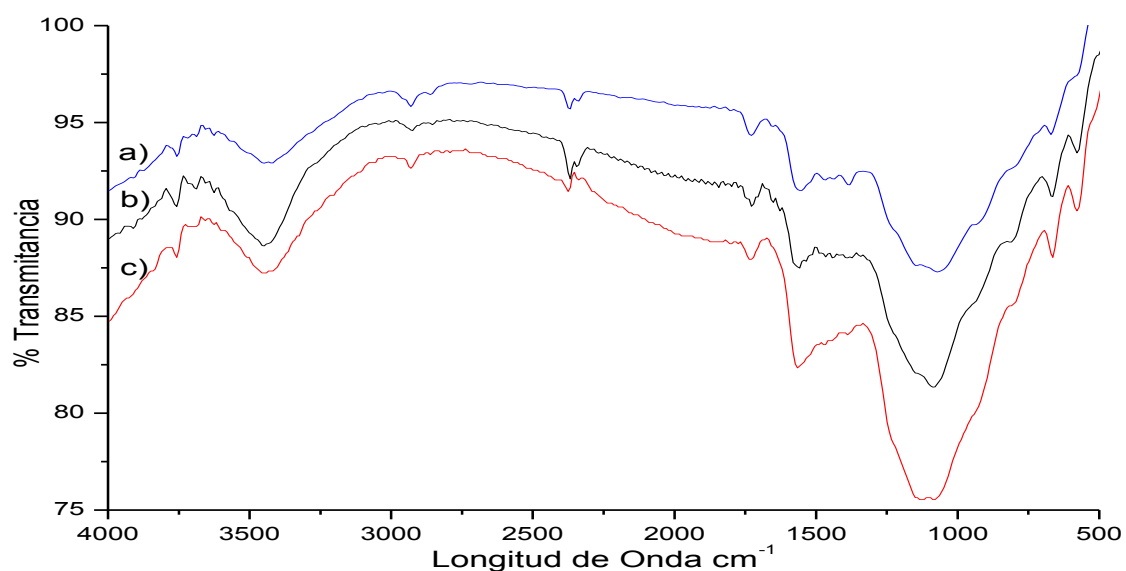


Figura 4.24. Análisis IR de catalizador Co₃O₄/RB3 a) Calcinado a 350°C b) Secado a 110°C c) Catalizador fresco.

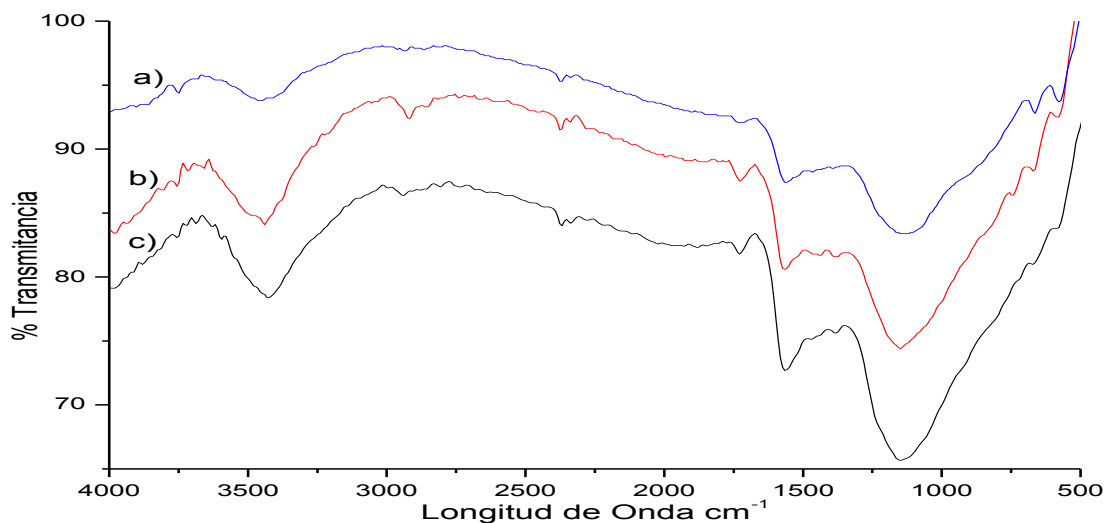


Figura 4.25. Análisis IR de catalizador Co₃O₄/RX3 a) Calcinado a 350°C b) Secado a 110°C c) Catalizador fresco.

Finalmente se realizó un segundo test catalítico con previa activación del catalizador usado, calcinándolo a 350°C en atmosfera inerte por 2 horas. La figura 4.26 muestra que el porcentaje de conversión del catalizador usado Co₃O₄/RB3, a las 6 horas de reacción es de un 61,5% y al compararlo con el catalizador fresco el cual tiene un porcentaje de conversión 66,5%, se concluye que no hay pérdida significativa de la actividad, ya que disminuyó su conversión alrededor del 5%, aun teniendo un porcentaje de lixiviación de cobalto de 15,4 %. En el caso de la

Capítulo 4. Resultados y Análisis

selectividad del catalizador usado se mantiene su selectividad hacia la producción de benzaldehído (100%) de igual forma que el catalizador fresco.

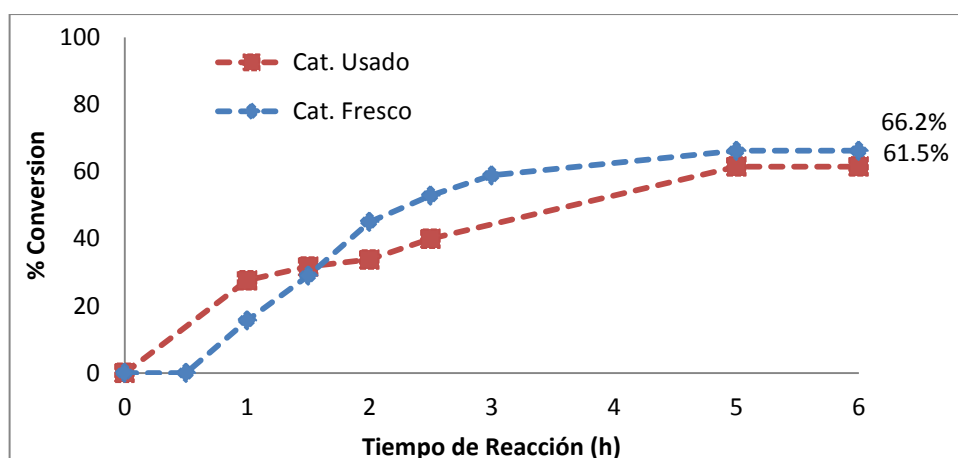


Figura 4.26. Porcentaje de Conversión de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ antes y después de la Reacción

El segundo catalizador evaluado fue el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$. En la figura 4.27 se observa que el porcentaje de conversión de alcohol bencílico para este catalizador es de 73,5% para las seis horas de reacción y al compararlo con el catalizador fresco se observa una pérdida aproximadamente del 17 % de conversión, principalmente debida a un mayor porcentaje de pérdida de óxido de cobalto (tabla 4.9) indicando que conserva una buena estabilidad. Con base en los resultados obtenidos del estudio de estabilidad, puede considerarse que los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RB3}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ después de la reacción de oxidación de alcohol bencílico pueden ser activados y reutilizados en esta reacción.

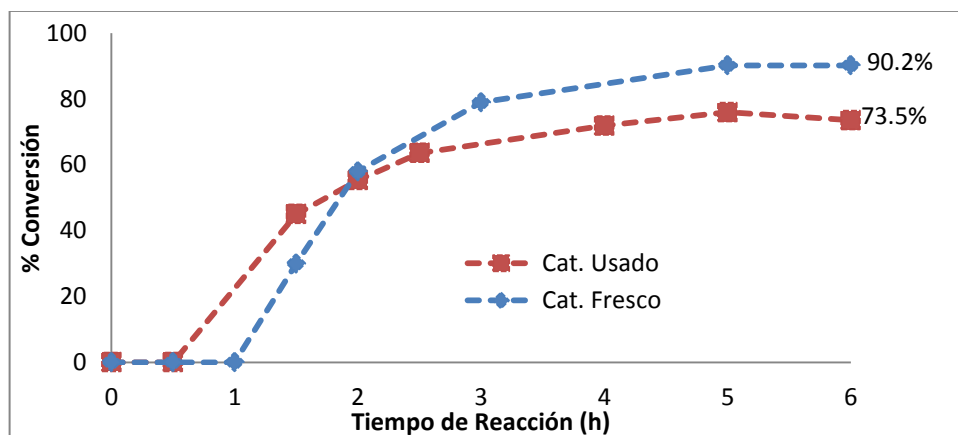


Figura 4.27. Porcentaje de Conversión de Catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$ antes y después de la Reacción

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Capítulo 5. Conclusiones

La caracterización de los cuatro soportes de CA (G60, RX3, CNR y RB3) permite concluir que tienen diferencias en cuanto a morfología, área superficial, cantidad y tipos de grupos superficiales y estructura interna, diferencias que sirvieron para obtener entender las propiedades encontradas en los catalizadores. Así mismo, la caracterización ayudó a comprobar la importancia que tiene el soporte de CA en sistema catalítico $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ al obtenerse un buen desarrollo catalítico de los catalizadores preparados con los distintos CA.

Con base en los resultados de Infrarrojo y de los análisis de temperatura programada realizada en los CA, se puede concluir que:

- i) el tipo y cantidad de grupos oxigenados presentes en los soportes de CA influyen sobre las propiedades de los catalizadores preparados debido a que se observó diferencias en cuanto a la cantidad de óxido de cobalto impregnado, desarrollo catalítico y estabilidad.
- ii) Los grupos funcionales oxigenados carboxilos, carbonilos y quinonas. presentes en la superficie son los que influyen en el desarrollo catalítico, dado que interactúan con el agente oxidante (O_2) mejorando el poder oxidante del sistema.

El estudio de las propiedades superficiales y estructurales de los cuatro CA (G60, RX3, CNR y RB3) permitió contribuir al entendimiento del papel del soporte en el catalizador, estableciendo la habilidad de cada tipo de CA en la activación del oxígeno molecular y el efecto generado en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

En cuanto a la oxidación catalítica de alcohol bencílico se observó un efecto sinérgico entre el óxido de cobalto tipo espinel y los cuatro CA al estudiar el desarrollo catalítico del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$, estableciendo la gran influencia que tiene el carbón activado en la generación de especies activas de oxígeno.

El estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores tipo $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CA}$ con diferentes CA indicó que varían las propiedades catalíticas en el catalizador, evidenciándose una mejor actividad, para los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RX3}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G60}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNR}$. Así mismo se observó una buena selectividad y estabilidad, ya que se pueden reutilizar sin pérdida significativa de actividad cumpliendo con la características necesarias para se un buen catalizador.

CAPITULO 6

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 6. Referencias Bibliográficas

- [1] **Thompson, A.; et al.**, *Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols*. En: *Tetrahedron*, **2004**. 60(13): p. 2917-2935.
- [2] **Zhu, J.; et al.**, *Supported Cobalt Oxide Nanoparticles As Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Liquid Phase*. En: *ACS Catalysis*, **2011**. 1(4): p. 342-347.
- [3] **Zhu, J.; et al.**, *Reaction Mechanism of Aerobic Oxidation of Alcohols Conducted on Activated-Carbon-Supported Cobalt Oxide Catalysts*. En: *Chemistry – A European Journal*, **2011**. 17(25): p. 7112-7117.
- [4] **Mizuno, N.; et al.**, *Selective aerobic oxidations by supported ruthenium hydroxide catalysts*. En: *Catalysis Today*, **2008**. 132(1–4): p. 18-26.
- [5] **Bowden, K.; et al.**, 13. Researches on acetylenic compounds. Part I. The preparation of acetylenic ketones by oxidation of acetylenic carbinols and glycols. En: *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1946**: p. 39-45.
- [6] **Hess, J.; et al.**, *Aldehydes From Primary Alcohols By Oxidation With Chromium Trioxide: Heptanal*. En: *Organic Syntheses*, **1988**. 6(1988): p. 644.
- [7] **Korovchenko, P.; et al.**, *Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids*. En: *Catalysis Today*, **2007**. 121(1–2): p. 13-21.
- [8] **Simandi, L.I.**, *Advances in Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*. En: *Chemistry And Materials Science*, **2002**. 26.
- [9] **Punniyamurthy, T.; et al.**, *Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen*. En: *Chemical Reviews*, **2005**. 105(6): p. 2329-2364.
- [10] **Baiker, A.; et al.**, *Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts*. En: *Chemical Reviews*, **2004**. 104(6): p. 3037-3058.
- [11] **Xiaomin Yang, X.W.; et al.**, *Aerobic oxidation of alcohols over Au/TiO₂: An insight on the promotion effect of water on the catalytic activity of Au/TiO₂*. *Catalysis Communications*, **2008**. 9: p. 2278–2281.
- [12] **Tang, Q.; et al.**, *Characterization and catalytic application of highly dispersed manganese oxides supported on activated carbon*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2009**. 301(1–2): p. 24-30.
- [13] **Peyrovi, M.H.; et al.**, *Oxidation of alcohols with tert-butylhydroperoxide catalyzed by Co(II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite*. *Catalysis Communications*, **2005**. 6: p. 476–479.
- [14] **Gobinda Chandra Behera, K.M.P.; et al.**, *Liquid phase catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over vanadium phosphate catalyst*. En: *Applied Catalysis A: General*, **2012**. 413– 414: p. 245– 253.

Capítulo 6. Referencias Bibliográficas

- [15] **Chauhan, S.M.S.; et al.**, Oxidation of thiols with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II) phthalocyanines in ionic liquid. En: *Chemical Communications*, **2003** (18): p. 2348-2349.
- [16] **Gunasekaran, N.; et al.**, Tris-chelate complexes of cobalt(III) with N-[di(alkyl/aryl)carbamothioyl] benzamide derivatives: Synthesis, crystallography and catalytic activity in TBHP oxidation of alcohols. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**. 353–354: p. 156-162.
- [17] **Tavasoli, A.; et al.**, Cobalt supported on carbon nanotubes — A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst. En: *Fuel Processing Technology*, **2008**. 89(5): p. 491-498.
- [18] **He, J.; et al.**, Aerobic oxidation of secondary alcohols to ketones catalyzed by cobalt(II)/ZnO in poly(ethylene glycol)/CO₂ system. En: *Catalysis Communications*, **2008**. 9(13): p. 2239-2243.
- [19] **Taghavimoghaddam, J.; et al.**, Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**. 258: p.79-88
- [20] **Christoskova, S.G.; et al.**, Preparation and characterization of a higher cobalt oxide. En: *Materials Chemistry and Physics*, **1999**. 60(1): p. 39-43.
- [21] **Schmidt-Szałowski, K.; et al.**, The properties of cobalt oxide catalyst for ammonia oxidation. En: *Applied Catalysis A: General*, **1998**. 175(1–2): p. 147-157.
- [22] **Yuanchun, Q; et al.**, Preparation of cobalt oxide nanoparticles and cobalt powders by solvothermal process and their characterization. En: *Materials Chemistry and Physics*, **2008**. 110(2–3): p. 457-462.
- [23] **Solum, M.S.; et al.**, Evolution of carbon structure in chemically activated wood. En: *Carbon*, **1995**. 33(9): p. 1247-1254.
- [24] **Zhang, X.; et al.**, Effect of activation agents on the surface chemical properties and desulphurization performance of activated carbon. En: *Science China Technological Sciences*, **2010**. 53(9): p. 2515-2520.
- [25] **Francisco, R.** The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. En: *Carbon*, **1998**. 36 (3): p. 159-175.
- [26] **Auer, E.; et al.**, Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. En: *Applied Catalysis A: General*, **1998**. 173(2): p. 259-271.
- [27] **Figueiredo, J.L., et al.**, Modification of the surface chemistry of activated carbons. En: *Carbon*, **1999**. 37(9): p. 1379-1389.

Capítulo 6. Referencias Bibliográficas

- [28] **Aksoylu, A.E.; et al.**, The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. En: Carbon, **2001**. 39(2): p. 175-185.
- [29] **Shukla, P.R.; et al.**, Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. En: Applied Catalysis B: Environmental, **2010**. 100(3–4): p. 529-534.
- [30] **Yang, X.; et al.**, Aerobic oxidation of alcohols over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets. En: Applied Catalysis A: General, **2010**. 382(1): p. 131-137.
- [31] **Zhuang, Q.L.; et al.**, DRIFT and TK / TPD analyses of surface oxygen complexes formed during carbon gasification. En: Energy Fuels, **1994**. 8: p. 8, 714–718.
- [32] **Virote Boonamnuayvitaya, S.; et al.**, Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. En: Separation and Purification Technology, **2005**. 42: p. 159–168.
- [33] **Román-Martínez, M.C., et al.**, Tpd and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. En: Carbon, **1993**. 31(6): p. 895-902.
- [34] **Elodie G.; et al.**, Influence of activated carbon surface chemistry on the activity of Au/AC catalysts in glycerol oxidation. En: Journal of Catalysis, **2011**. 281: p. 119–127.
- [35] **Rodríguez Reinoso, F. H.M.**, Activated Carbon, Elsevier Ltd. julio de 2006: p. 366-382 ISBN: 978-0-08-044463-5.
- [36] **(Online)** especificaciones de carbon activado pelletizado CNR 115 <http://www.norit-america.com/product/norit-cnr-115>, Fecha de consulta: 11de Mayo de 2012.
- [37] **Tang C.; et al.**, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. En: Thermochemica Acta, **2008**. 473: p. 68-73.
- [38] **Rodríguez-Reinoso F.; et al.**, Cobalt Catalysts Supported On Activated Carbons with Different Surface Properties. En: Carbon, **1997**. 1: p. 276-277.