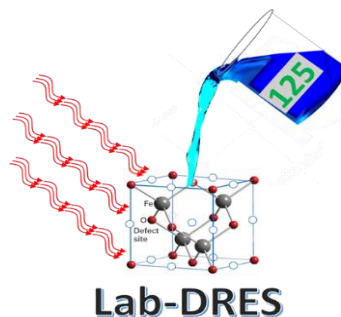


UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Oxidación parcial de glicerol sobre catalizadores de Cu-Co soportados en metacaolinita dealuminizada

Laura Camila Paredes Quevedo



Departamento de Química, Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá Carrera 30 No. 45-03, Bogotá, Colombia.

Oxidación parcial de glicerol sobre catalizadores de Cu-Co soportados en metacaolinita dealuminizada

Laura Camila Paredes Quevedo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Química- Investigación

Director:

Ph.D., León Mauricio Velásquez Márquez

Codirector:

Ph.D., Jose Gregorio Carriazo Baños

Línea de Investigación:

Catálisis Heterogénea

Grupo de Investigación:

Estado Sólido y Catálisis Ambiental

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá D.C., Colombia

2021

Resumen

Este trabajo centra su atención en la valorización catalítica de glicerol mediante su transformación en productos de mayor valor comercial. Para alcanzar este objetivo se estudió la reacción de oxidación de glicerol en medio acuoso, ya que la vía oxidativa es una de más promisorias respecto a otro tipo de reacciones. Se sintetizaron catalizadores soportados basados en óxidos mixtos de Cu y Co (espinela CuCo_2O_4) por medio del método de impregnación húmeda, se utilizó como soporte una metacaolinita dealuminizada, un sólido que se obtiene del tratamiento térmico y ácido a la caolinita natural colombiana, con el fin de generar elevada micro y mesoporosidad.

Mediante la aplicación de diferentes técnicas de caracterización se confirma la síntesis exitosa de la espinela CuCo_2O_4 y la obtención de sólidos con elevada área superficial y dispersión de la fase metálica gracias al tratamiento realizado al soporte. La estrategia experimental se enfocó en el estudio de parámetros como la optimización de temperatura, concentración de peróxido de hidrógeno y tiempo de reacción. Posteriormente se verificó el efecto cooperativo que existe entre el Cu y Co, se evaluaron diferentes cargas de fase metálica sobre el soporte y la estabilidad del mejor catalizador a través de la aplicación de cinco ciclos de reacción. En general, estos materiales demostraron ser catalíticamente activos y selectivos en la oxidación de glicerol. Se observaron 5 productos de reacción, entre ellos la dihidroxiacetona (producto mayoritario), ácido glicérico, gliceraldehído, ácido hidroxipirúvico y ácido mesoxálico. Finalmente, estos catalizadores exhibieron actividad catalítica favorable a condiciones suaves de reacción (80 °C y presión atmosférica).

Palabras clave: oxidación de glicerol, metacaolinita dealuminizada, glicerol crudo.

Abstract

This work focuses on glycerol catalytic valorization through its transformation into added value products. To achieve this objective, the oxidation reaction of glycerol in aqueous media was studied, the oxidative pathway is one of the most promising compared to other types of reactions. Supported catalysts were synthesized based on mixed oxides of Cu and Co (CuCo_2O_4 spinel) by the wet impregnation method, a dealuminated metakaolinite was used as support, a solid that is obtained by thermic and acid treatment to enhance micro and mesoporosity.

Through the application of different characterization techniques, the successful synthesis of the CuCo_2O_4 spinel and the solids with high surface area and dispersion of the metallic phase is confirmed. The experimental strategy is focused on the study of parameters such as the optimization of temperature, hydrogen peroxide concentration and reaction time. Subsequently, the cooperative effect that exists between Cu and Co was verified, different loads of the metallic phase on the support and the stability of the best catalyst were evaluated through the application of five reaction cycles. In general, these materials proved to be catalytically active and selective in the oxidation of glycerol. Five reaction products were found, among them dihydroxyacetone (the main product), glyceric acid and glyceraldehyde, hydroxypyruvic acid and mesoxalic acid were identified. Finally, these catalysts have favorable catalytic activity under mild reaction conditions (80 ° C and atmospheric pressure).

Keywords: glycerol oxidation, dealuminized metakaolinite, crude glycerol.

Contenido

Pág.

Resumen VI

Lista de figuras..... XII

Lista de tablas XV

Introducción 1

Capítulo 1. Estado del arte..... 3

Resumen..... 3

1.1 Generalidades de la industria del biodiésel e impacto ambiental 4

1.1.1 Panorama en Colombia..... 8

1.2 Características, aplicaciones y transformación de glicerol 10

1.2.1 Oxidación de glicerol 11

1.2.2. Catálisis heterogénea 13

1.3 Factores importantes en la oxidación catalítica de alcoholes 14

1.3.1 pH y fuente de oxígeno 14

1.3.2 Catalizadores soportados..... 18

1.3.3 Acidez o basicidad del soporte..... 18

1.4 Catalizadores heterogéneos basados en Cu y Co 19

1.5 Arcillas 21

1.5.1 Generalidades: arcillas y minerales de arcilla..... 21

1.5.2 Caolinita 23

1.5.3 Modificación ácida de arcillas..... 25

1.6 Hipótesis..... 26

1.7 Objetivos..... 26

1.7.1	General.....	26
1.7.2	Específicos	26
Capítulo 2. Síntesis y caracterización de los catalizadores.....		27
Resumen.....		27
2.1	Introducción.....	28
2.1.1	Valorización de minerales naturales colombianos como soportes catalíticos.....	28
2.1.2	Preparación de catalizadores soportados	29
2.2	Parte Experimental.....	30
2.2.1	Materiales de partida	30
2.2.2	Preparación del soporte.....	30
2.2.3	Preparación de los catalizadores	30
2.3	Caracterización fisicoquímica de los materiales	31
2.3.1	Análisis químico (Fluorescencia de rayos X).....	31
2.3.2	Difracción de rayos X.....	31
2.3.3	Espectroscopía Raman.....	31
2.3.4	Microscopía electrónica transmisión de alta resolución (HRTEM).....	32
2.3.5	Sortometría de nitrógeno	32
2.3.6	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	33
Capítulo 3. Resultados de caracterización y desempeño de los catalizadores.....		35
Resumen.....		35
3.1	Caracterización de los catalizadores	36
3.2	Evaluación catalítica.....	45
3.2.1	Resultados y discusión	46
3.3	Conclusiones.....	63
Conclusiones y recomendaciones		65
4.1	Conclusiones generales	65
4.2	Recomendaciones.....	66
Agradecimientos.....		67
Anexos.....		69

A. Detección y cuantificación de los productos de reacción	69
B. Cuantificación de Cu y Co por medio de espectroscopía de absorción atómica (AAS).....	77
C. Cuantificación espectrofotométrica de H₂O₂.....	78
D. Productos	81
Bibliografía	83

Lista de figuras

Figura 1. Emisiones de CO ₂ en el mundo en los años 2019 y 2020. [12]	5
Figura 2. Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.	6
Figura 3. Esquema de tratamiento y purificación de glicerol crudo [29]–[32].	7
Figura 4. Demanda de biodiésel en Colombia [37].	9
Figura 5. Aplicaciones del glicerol en la industria.	10
Figura 6. Diferentes procesos de la conversión catalítica de glicerol en otros compuestos de interés industrial [4].	11
Figura 7. Vías de reacción de la oxidación de glicerol.	12
Figura 8. Típicos productos de la oxidación de glicerol y sus aplicaciones.	13
Figura 9. Primer paso en el mecanismo de reacción de la oxidación de etanol (desprotonación).	15
Figura 10. Segundo paso en el mecanismo de reacción de oxidación de etanol (β -eliminación de hidruro).	16
Figura 11. Tercer paso en el mecanismo de reacción de oxidación de etanol (Adición reversible de agua).	16
Figura 12. Cuarto paso en el mecanismo de reacción de oxidación de etanol (Segunda β -eliminación de hidruro).	17
Figura 13. Estructura cristalina de una espinela tipo AB ₂ X ₄	21
Figura 14. A) Unidades básicas estructurales de los minerales de arcilla, B) Capa tetraédrica, C) Capa octaédrica.	22
Figura 15. Estructura de un mineral de arcilla tipo 1:1 como la caolinita.	24
Figura 16. Representación esquemática de la preparación del soporte catalítico (metacaolinita dealuminizada).	28
Figura 17. Perfiles de difracción de rayos X de la caolinita natural y el sólido modificado mediante tratamiento térmico y ácido (k=caolinita, i=illita y q= cuarzo).	37
Figura 18. Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores.	38
Figura 19. Espectros Raman de la referencia de la espinela CuCo ₂ O ₄ y los catalizadores preparados.	39
Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la caolinita natural, soporte y los catalizadores.	40
Figura 21. Variación del área superficial en función de la carga de fase metálica.	41
Figura 22. Distribución de radio de poro BJH.	42
Figura 23. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sólidos (A) K900H400 (Cu-Co 5%), (B) K900H400 (Cu-Co 10%), (C) K900H400 (Cu-Co 15%) y (D) K900H400 (Cu-Co 25%).	44
Figura 24. Esquema del sistema de reacción.	45

Figura 25. Esquema de las vías de reacción de oxidación de glicerol.	47
Figura 26. Difractogramas de los catalizadores K900H400 (Cu-Co 10%) calcinados a 400°C, 600°C y 800°C. (a) frescos, (b) después de 8 horas de reacción.....	49
Figura 27. Actividad catalítica en la oxidación de glicerol con el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) calcinado a 400°C, 600°C y 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:4 y 2 h de reacción.	50
Figura 28. Selectividad y balance de carbono obtenido en la evaluación de la oxidación catalítica de glicerol con el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) calcinado a 400°C, 600°C y 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:4 y 2 h de reacción.....	51
Figura 29. Actividad catalítica de los sólidos K900H400 (Cu 10%), K900H400 (Co 10%) y K900H400 (Cu-Co 10%) Temperatura de calcinación 800°C. Temperatura de reacción: 60°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:2 y 2 h de reacción.	53
Figura 30. Selectividad de los sólidos K900H400 (Cu 10%), K900H400 (Co 10%) y K900H400 (Cu-Co 10%) a dihidroxiacetona, gliceraldehído y ácido glicérico. Temperatura de calcinación 800°C. Temperatura de reacción: 60°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:2 y 2 h de reacción.....	53
Figura 31. Espectro XPS de los fotoelectrones (a) 2p _{3/2} de Cu y (b) 1s de O en el sólido K900H400 (Cu 10%).	54
Figura 32. Espectro XPS de los fotoelectrones (a) 2p _{3/2} de Co y (b) 1s de O en el sólido K900H400 (Cu 10%).	55
Figura 33. Espectro XPS de los fotoelectrones (a) 2p _{3/2} y 2p _{1/2} de Cu (b) 2p _{3/2} y 2p _{1/2} de Co y (c) 1s de O para el catalizador K900H400 (Cu-Co 10%) pre y pos-reacción.	57
Figura 34. Conversión evaluación de cinco ciclos de reacción con el catalizador K900H400 (Cu-Co 5%), 4 de reacción, glicerol: H ₂ O ₂ 1:2 y 80°C.	60
Figura 35. Selectividad en la evaluación de cinco ciclos de reacción con el catalizador K900H400 (Cu-Co 5%), 4 de reacción, glicerol: H ₂ O ₂ 1:2 y 80°C.	61
Figura 36. Cromatograma (detector índice de refracción) del glicerol crudo.	63
Figura 37. Cromatogramas de los posibles productos de reacción, detector UV a 210 nm.	70
Figura 38. Cromatograma dihidroxiacetona, detector UV a 210 nm.....	71
Figura 39. Cromatograma glicerol, detector de Índice de refracción.	71
Figura 40. Curva de calibración de glicerol (Detector de índice de refracción).....	72
Figura 41. Curva de calibración de dihidroxiacetona a bajas concentraciones (Detector UV 210 nm).	72
Figura 42. Curva de calibración de dihidroxiacetona a bajas concentraciones (Detector de índice de refracción).	73
Figura 43. Curva de calibración de dihidroxiacetona a altas concentraciones (Detector UV 210 nm).	73
Figura 44. Curva de calibración de dihidroxiacetona a altas concentraciones (Detector de índice de refracción).	74
Figura 45. Curva de calibración de ácido glicérico (Detector UV 210 nm).....	74
Figura 46. Curva de calibración de gliceraldehído (Detector UV 210 nm).	75
Figura 47. Curva de calibración por estándar externo de Cu (línea principal 324,8 nm) 77	

Figura 48. Curva de calibración por estándar externo de Co (línea principal 240,7 nm).	78
Figura 49. Espectros de absorción en medio ácido de las especies VO_3^- y VO_2^{3+} .	79
Figura 50. Curva de calibración de peróxido de hidrógeno ($\lambda=459$ nm).	79
Figura 51. Curva de Ringbom para la cuantificación de peróxido de hidrógeno.	80
Figura 52. Curva de calibración final de peróxido de hidrógeno ($\lambda=459$ nm).	80

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Revisión bibliográfica de los catalizadores basados en Cu y Co para la reacción de oxidación de glicerol.	20
Tabla 2. Clasificación de los minerales de arcilla [74].	23
Tabla 3. Análisis químico de la caolinita natural, el soporte y los catalizadores preparados.	36
Tabla 4. Propiedades texturales de la caolinita natural y los sólidos sintetizados.	40
Tabla 5. Experimentos realizados para optimizar las condiciones de reacción.	48
Tabla 6. Pérdida de Cu y Co en el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) calcinado a 400°C, 600°C y 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:4 y 4 h de reacción.	52
Tabla 7. Blancos de reacción. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:4 y 2 h de reacción.	52
Tabla 8. Variación del porcentaje de la fase metálica soportada en el soporte K900H400.	58
Tabla 9. Pérdida de Cu y Co en el sólido K900H400 (Cu-Co 5%) calcinado a 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H ₂ O ₂ 1:2 y 4 h de reacción.	60
Tabla 10. Resultados oxidación de glicerol catalizado homogéneamente. 80°C, glicerol:H ₂ O ₂ 1:2 y 4 h de reacción.	61
Tabla 11. Composición química del glicerol crudo.	62
Tabla 12. Resultados oxidación catalítica de glicerol crudo. 200 mg K900H400 (Cu-Co 5%), 80C, glicerol:H ₂ O ₂ 1:2 y 4 h de reacción.	63

Introducción

El biodiesel (mezcla de metil-ésteres de ácidos grasos) es uno de los biocombustibles más viables por sus beneficios ambientales como baja toxicidad, biodegradable, producción a partir de recursos renovables con gran eficiencia y baja generación de contaminantes por energía neta generada respecto al diésel [1]. En consecuencia, la producción de biodiesel a nivel mundial ha aumentado en los últimos años y se proyecta que para el año 2026 la producción mundial llegará a los 40,5 mil millones de litros (Mml) [2]. Sin embargo, la producción de biodiesel tiene asociada la generación de glicerol crudo como principal subproducto (10% másico de la producción total).

Aunque el glicerol es usado ampliamente en la industria alimentaria y farmacéutica para la fabricación de aditivos para alimentos, productos cosméticos y médicos, requiere alta pureza (grado USP) [3]. Las impurezas generadas en el proceso de reacción del biodiesel impiden que el glicerol crudo se pueda reutilizar por los elevados costos de algunas técnicas de purificación. Atendiendo a esto, es necesario desarrollar nuevos procesos para dar un valor agregado al glicerol crudo y de esta manera hacer la producción de biodiesel más rentable. Actualmente, las investigaciones se concentran en encontrar vías para su valorización por medio de transformaciones catalíticas, ya que con la generación de otros productos químicos se puede expandir el mercado más allá de las aplicaciones actualmente limitadas [4].

Los diferentes procesos de reacción explorados abarcan desde el reformado, fermentación biocatalítica, hidrogenólisis, deshidratación, esterificación, polimerización, carbonilación hasta la oxidación de glicerol. Esta última es una de las vías más prometedoras para obtener compuestos con muchas aplicaciones y valor en la industria farmacéutica y de polímeros, especialmente el ácido glicérico, ácido glicólico, dihidroxiacetona, ácido tartrónico, y gliceraldehído son de gran interés [4].

La oxidación de glicerol, para producir estos compuestos, desde el punto de vista económico ha ganado gran auge a nivel industrial e investigativo. Para ello es necesario desarrollar tecnologías eficientes y catalizadores con buenos desempeños. En la literatura científica se han publicado estudios que exploran esta reacción usando catalizadores que contienen metales nobles como Au, Pt y Pd y se reportan altas actividades y selectividades a diferentes productos de oxidación. Sin embargo, estos tienen como desventajas su alto costo y el envenenamiento con oxígeno en algunos de estos [5].

En este sentido, en los últimos años se vienen evaluando catalizadores basados en otros metales de transición que son más abundantes, económicos y que pueden ser igualmente activos para esta reacción. El uso de metales como Cu y Co para el diseño de catalizadores ha ganado relevancia en la comunidad científica principalmente por sus propiedades *redox*, además se ha encontrado que óxidos mixtos de estos dos metales presentan un efecto cooperativo en la actividad catalítica para reacciones de oxidación, siendo así promisorios para ser usados como fase activa para esta reacción [6].

Por otra parte, en el campo de la catálisis se sabe que las propiedades de los catalizadores y su actividad se ven afectadas por el estado de dispersión de la fase activa. El uso de soportes catalíticos facilita la dispersión de la fase activa y además proporciona estabilidad al catalizador, por lo que es necesario explorar materiales económicos y abundantes en el país, que permitan controlar propiedades texturales para ser usados como soportes catalíticos. Los minerales de arcilla se han empleado como materiales de partida para la preparación de soportes catalíticos con propiedades importantes [7]. Teniendo en cuenta que en el país hay grandes yacimientos de caolinita y es un mineral económico, constituye un material con potencial para la preparación de soportes mediante la aplicación de tratamientos físicos y químicos que permitan obtener sólidos con alta micro y mesoporosidad (metacaolinita dealuminizada). Por esta razón en este trabajo se han sintetizado catalizadores basados en óxidos mixtos de Cu-Co (CuCo_2O_4) soportados en metacaolinita dealuminizada y su desempeño catalítico se evaluó en la reacción de oxidación de glicerol para su valorización.

Capítulo 1. Estado del arte

Resumen

En este capítulo se presenta el estado del arte, se exponen los aspectos más importantes del biodiésel como vector energético y la valorización catalítica del principal subproducto del proceso de producción, el glicerol crudo. Se hace énfasis en la oxidación catalítica de glicerol, donde se presentan los fundamentos, mecanismos propuestos y los diferentes productos de reacción que se pueden obtener mediante esta reacción. Por otra parte, se describen los aspectos estructurales de los minerales arcillosos tipo 1:1 como la caolinita, que es el mineral natural usado como materia prima para la preparación del soporte catalítico y una breve descripción de los metales a ser usados en la preparación de los catalizadores. Finalmente, se plantea la hipótesis y los objetivos a alcanzar con el desarrollo del presente trabajo de investigación.

1.1 Generalidades de la industria del biodiésel e impacto ambiental

El sector de transporte es uno de los mayores contribuyentes a la contaminación del aire. Asociado a la operación de vehículos y producción de combustible, se genera material particulado y compuestos gaseosos que una vez en la atmósfera son dispersados, transportados (contaminación primaria) y posteriormente transformados en sustancias más tóxicas por procesos físicos o químicos (contaminación secundaria) [8]. Los principales contaminantes del aire son material particulado (MP), dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COVs), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2) [9]. De estos compuestos el dióxido de carbono es el principal responsable del calentamiento global.

Según la Agencia Internacional de Energía, en el año 2019 se generaron 33,3 gigatoneladas de CO_2 de las cuales aproximadamente el 30% provenía del sector del transporte. Sin embargo, las tendencias en las cifras sugerían que las transiciones hacia energías limpias estaban en marcha en los países desarrollados, ya que las emisiones no aumentaron respecto a años anteriores [10]. Por lo cual, actualmente uno de los objetivos más importantes en países en proceso de desarrollo como Colombia, que ahora pertenece a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), es incluir dentro sus nuevas políticas gubernamentales el desarrollo de vectores energéticos con menores impactos ambientales y en lo posible, basados en recursos renovables [11]. Aunque el descenso en las actividades económicas y sociales por la pandemia de Covid-19 redujo las emisiones de CO_2 en un 6,4% a nivel global en 2020 Figura 1, se espera un incremento significativo en las cifras para 2021 con la reactivación de diferentes sectores en la industria [12].

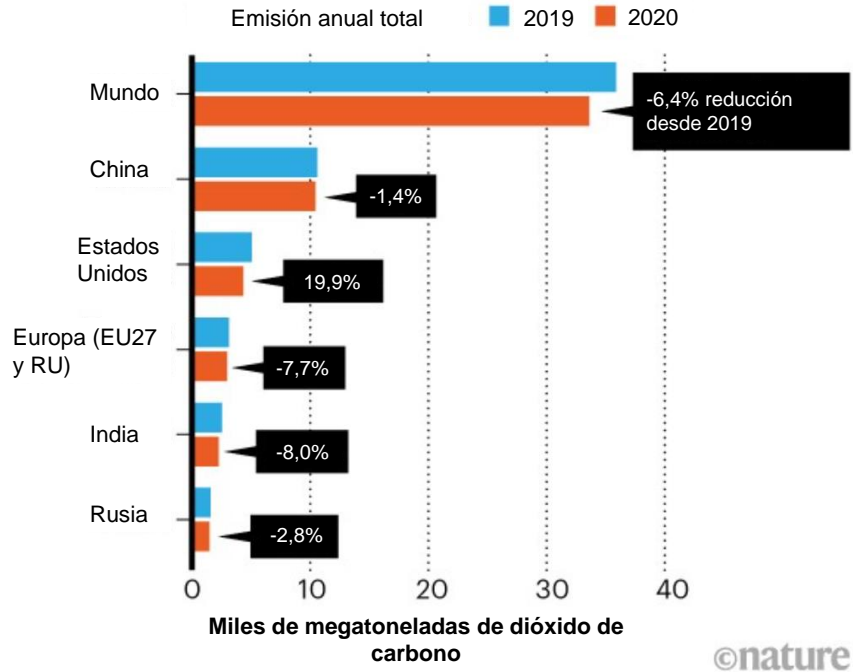


Figura 1. Emisiones de CO₂ en el mundo en los años 2019 y 2020. [12]

Diversos estudios han demostrado que los contaminantes mencionados anteriormente tienen un impacto negativo en el medio ambiente y generan enfermedades respiratorias y cardiovasculares en los seres humanos [13], [14]. Incluso antes de la llegada de Covid-19, en muchos países la contaminación del aire no solo estaba asociada a riesgos ambientales sino también de salud pública. La pandemia ha causado coyunturas históricas, económicas y sociales en las regiones a las que ha llegado, aunque las causas del incremento o descenso en el número de contagios son variables y siguen en estudio, recientes análisis de datos alrededor del mundo han demostrado que la exposición a material particulado (MP_{2,5}) y dióxido de nitrógeno (NO₂) puede propiciar la transmisión de Covid-19 y afectar negativamente la recuperación de pacientes ya infectados [15], [16].

Consecuentemente, la dependencia de la sociedad a recursos energéticos no renovables ha impulsado la búsqueda de fuentes de energía renovables y amigables con el medio ambiente. Bajo este contexto, la biomasa se ha propuesto como una nueva fuente de energía para disminuir parcialmente la dependencia de hidrocarburos de origen fósil mediante la generación de biocombustibles [17]. El biodiésel es el biocombustible de mayor reconocimiento y demanda mundial, especialmente en el sector del transporte. Se le considera una alternativa con gran potencial para reemplazar los combustibles fósiles, ya que, al no contener azufre y nitrógeno en su composición, se eliminan las emisiones de

gases de efecto invernadero. Adicionalmente, se ha reportado que el material particulado liberado al ambiente se reduce en un 78% [18]–[20]. Las tecnologías usualmente empleadas para su producción son esterificación, microemulsión, pirólisis y transesterificación [21]. Sin embargo, esta última es la más empleada por su bajo costo y eficiencia de la reacción. En la Figura 2 se muestra la reacción de transesterificación entre aceites vegetales o grasas animales (triglicéridos) y un alcohol como metanol para su producción. En este proceso la elección del alcohol a usar como materia prima es primordial, ya que los triglicéridos pueden reaccionar con muchas variedades de alcoholes, pero los de cadena corta proporcionan mejores conversiones bajo el mismo tiempo de reacción. Razón por la cual el metanol y etanol son de los más empleados [22].

La reacción requiere un catalizador básico (NaOH o KOH) o ácido para producir ésteres metílicos (biodiésel) y glicerol crudo como subproducto [23]. El glicerol crudo generado en el proceso representa aproximadamente el 10% en masa de la producción total de biodiésel y contiene impurezas como agua, sales, colorantes vegetales, catalizador y trazas de triglicéridos y metanol [24]–[26], cuyas proporciones varían según las materias primas, los procesos de producción y los tratamientos posteriores [27].

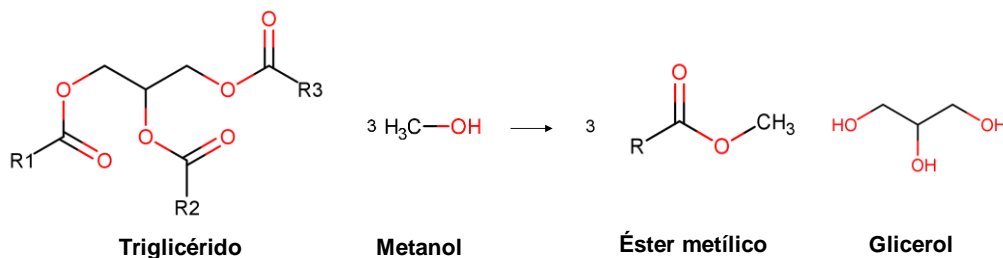


Figura 2. Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

La baja pureza del subproducto limita su aplicación directa como materia prima en la industria, ya que para la fabricación de productos cosméticos o farmacéuticos, el glicerol debe cumplir con los requisitos estipulados por la USP (United States Pharmacopeia) [28]. Si bien se han desarrollado técnicas para su purificación como: acidificación, destilación al vacío, uso de adsorbentes, filtración, microfiltración, ultrafiltración con membranas poliméricas, tratamientos con resinas de intercambio iónico, electrodiálisis y destilación al vacío [26] como se puede ver en la Figura 3, la aplicación de una sola técnica no es suficiente y los costos de mantenimiento y energía son elevados. Además, en los últimos años no se ha logrado un avance significativo en la eficacia de estos procesos, lo que trae

como consecuencia la caída del precio del glicerol crudo a aproximadamente US\$ 0,05/lb, valor mucho menor que el del glicerol puro (US\$ 0,20/lb) [25], [24], considerándose así un subproducto de desecho.

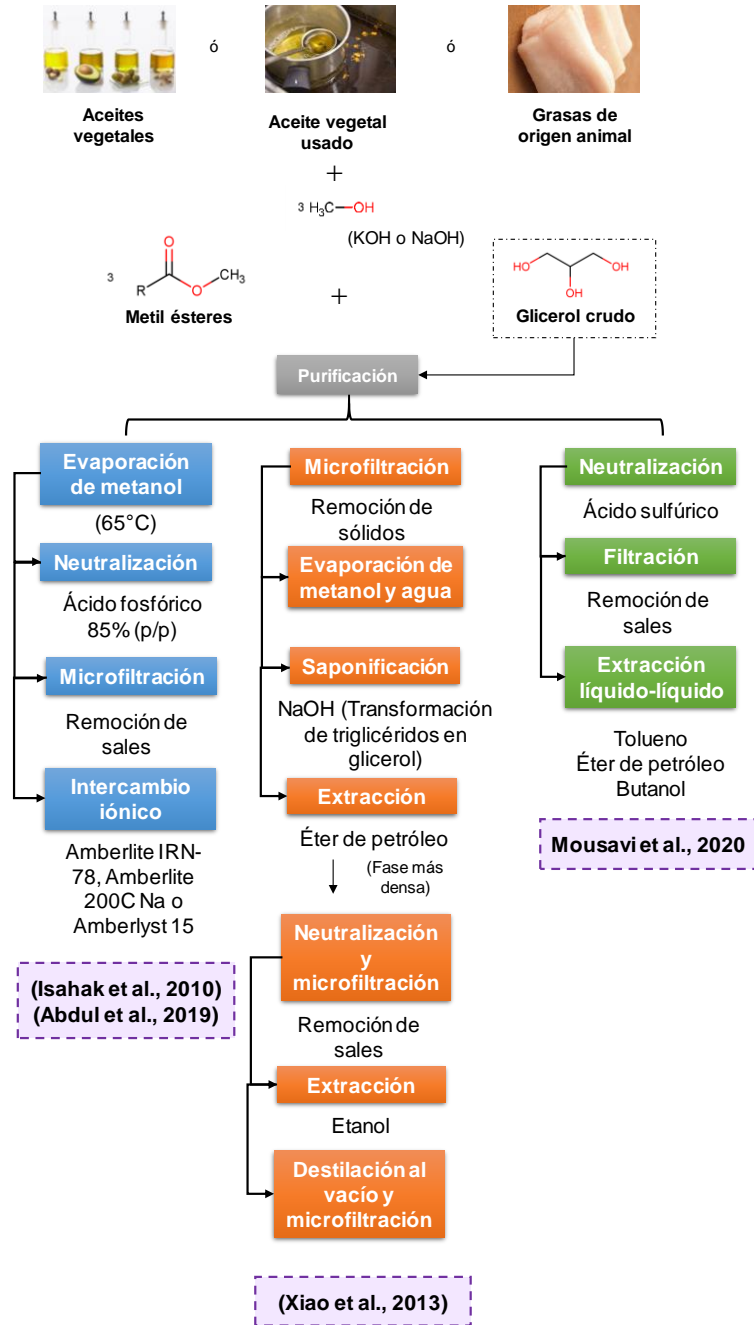


Figura 3. Esquema de tratamiento y purificación de glicerol crudo [29]–[32].

En ese orden de ideas, el bajo costo del glicerol crudo junto con el rápido incremento en la producción mundial de biodiesel en los últimos años ha generado problemáticas de tipo económico, industrial y ambiental debido a los altos costos para tratar y dar una disposición final a este residuo. En este sentido, la búsqueda de alternativas que permitan valorizar el glicerol crudo se ha convertido en un reto a nivel científico e industrial.

1.1.1 Panorama en Colombia

En Colombia el biodiesel se obtiene a partir del aceite de palma que se produce a gran escala en los 64 núcleos palmeros que reúnen aproximadamente 5.000 productores con 483.733 hectáreas sembradas [26]. La basta capacidad que tiene el país para la producción de aceite de palma responde a la inversión en infraestructura por parte del gobierno para, entre otros fines, estimular la producción de biodiesel [33].

En Colombia el biodiesel se comercializa como componente en una mezcla con ACPM (Aceite Combustible Para Motores). En el año 2018 el gobierno decretó obligatoriamente el incremento del 10 al 12 % de biodiesel con diésel petroquímico en la mezcla. Esto con el fin de evitar la emisión de 3 millones de toneladas de CO₂, cifra que correspondía al 30% de la meta de reducción del sector del transporte [34]. No obstante, para el año 2019 el gobierno decretó que el porcentaje de biodiesel en esta mezcla pasaría del 12% al 2%, lo que ocasionó el cierre de 11 plantas de biodiésel. Aunque esta decisión por parte del gobierno no fue muy clara, el gremio de los transportadores afirmaba que el precio del biodiesel (\$11.402/galón) era mucho más elevado que el diésel (\$8.784/galón) lo que hacía inviable su comercialización a gran escala [35], [36].

En la Figura 4 se observa la demanda de biodiésel a nivel nacional en los últimos años, la disminución en 2020 se debe a la reducción en el consumo de combustibles líquidos debido a las medidas adoptadas para enfrentar la pandemia por Covid-19 [37].

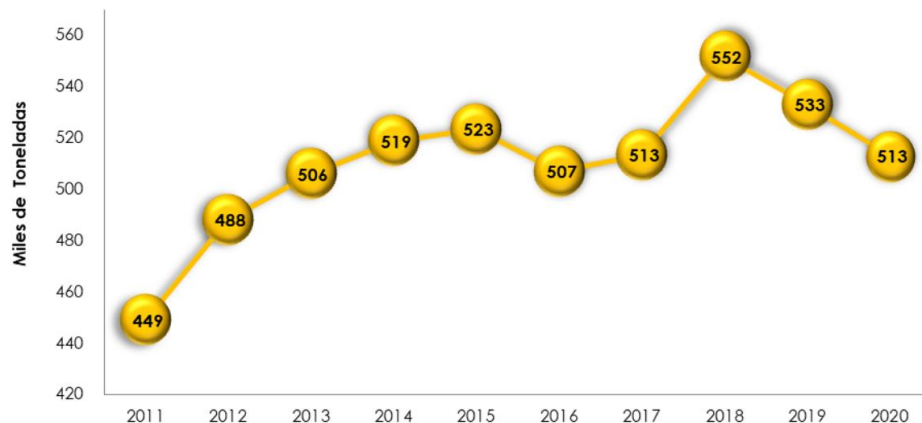


Figura 4. Demanda de biodiésel en Colombia [37].

A pesar de esto, para 2021 se espera un aumento en la demanda asociado a la reactivación económica. Adicional a esto el gobierno decretó un incremento al 12% de biodiésel en la mezcla con ACPM. También, gracias a la gestión de FedeBiocombustibles en conjunto con diferentes empresas e instituciones, como BioD, Transmilenio, Terpel, Gesoltec y la Universidad Nacional de Colombia, se implementaron los programas piloto de B20 y B50 [38]. En estos programas se espera que los vehículos (aproximadamente 700) de la Asociación de Volqueteros de Antioquia, que participa voluntariamente, circulen usando un 20% de biodiésel y algunos 50% en la mezcla. Esto demuestra que, si bien el país aún depende de los combustibles fósiles, hay un futuro prometedor para el biodiésel en el sector del transporte. Esto se debe a que hay mayor conciencia respecto a los beneficios ambientales del uso de biocombustibles como el biodiésel.

Con estas medidas se espera disminuir la emisión de 3,2 toneladas anuales de CO₂, según los compromisos adquiridos por el gobierno en la disminución de gases de efecto invernadero [38]. Dentro de este contexto, la valorización del principal subproducto generado en la síntesis de biodiesel se convierte en un reto investigativo que busca hacer más rentable el proceso global de producción de biodiesel en el país, lo que consecuentemente podría mejorar la visión del gobierno en la política de producción de biocombustibles no solo en términos de beneficios ambientales, sino también en términos de rentabilidad.

1.2 Características, aplicaciones y transformación de glicerol

El glicerol es un poliol que posee tres grupos hidroxilo, dos conectados a un carbono primario y uno a un carbono secundario que le confieren alta reactividad y son la base de su versatilidad como materia prima [4]. Industrialmente, se usa para la fabricación de productos de belleza, higiene, alimentos, resinas, medicamentos, entre otros, tal como se muestra en la Figura 5. [3], [26].

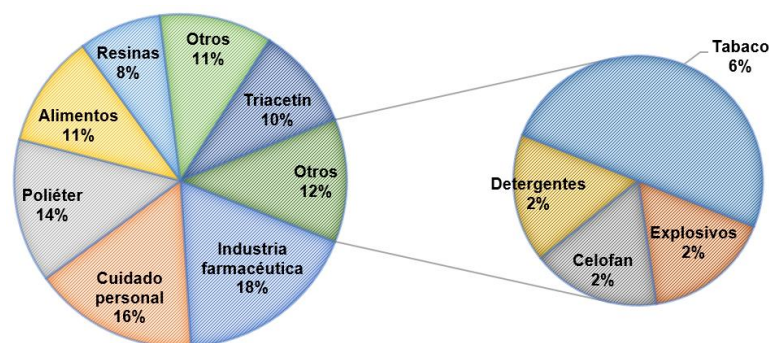


Figura 5. Aplicaciones del glicerol en la industria.

La naturaleza química de esta molécula permite que se puedan plantear diferentes tipos de reacciones para su valorización, principalmente mediante procesos catalíticos que involucran la catálisis homogénea, heterogénea y la catálisis enzimática. Hasta el día de hoy se han explorado más de nueve reacciones catalizadas para su transformación en productos de mayor valor comercial como se observa en la Figura 6.

Entre estas rutas, la oxidación parcial ha ganado gran interés por la variedad de productos que se pueden obtener. En general, la oxidación parcial de alcoholes a sus correspondientes aldehídos o cetonas es una reacción muy importante en síntesis orgánica. Los métodos tradicionales requieren reactivos de cromo (VI), dimetil sulfóxido, permanganatos o peryodatos que son costosos y peligrosos ambientalmente [39]. Aunque desde la catálisis homogénea se ha establecido que los metales como Pd, Cu y Ru son catalizadores selectivos para esta reacción, requieren el uso de solventes que aumentan los costos de operación y es difícil retirarlos del medio de reacción [40]. Por esta razón, la catálisis heterogénea es considerada como una opción promisoría para la obtención de productos de oxidación [41]. En ese orden de ideas, muchas investigaciones a nivel mundial se han enfocado en el desarrollo de catalizadores que sean activos, selectivos y estables para la reacción de oxidación de glicerol. No obstante, otro aspecto importante en

el diseño de estos catalizadores es su costo de producción, el cual debe ser tenido en cuenta en caso de una aplicación a gran escala.

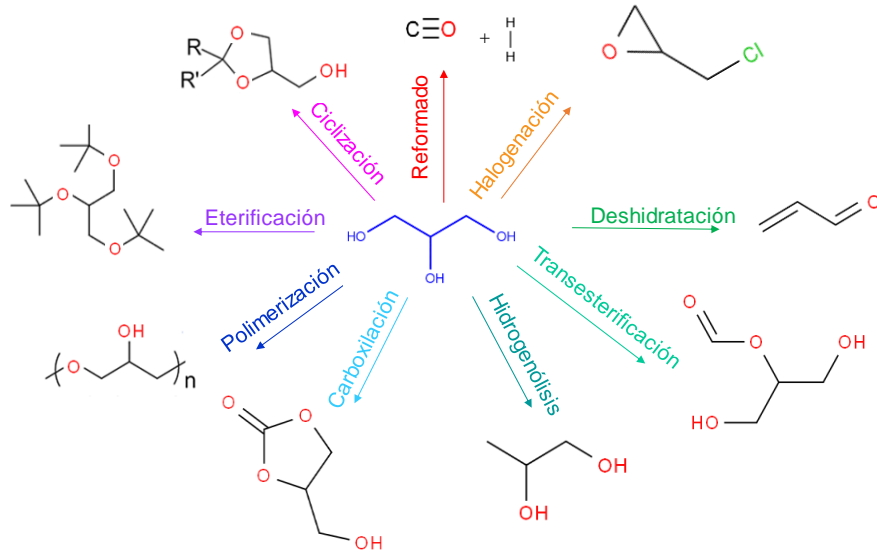


Figura 6. Diferentes procesos de la conversión catalítica de glicerol en otros compuestos de interés industrial [4].

1.2.1 Oxidación de glicerol

La oxidación en fase acuosa de polioles es una de las rutas más importantes para transformar biomasa a sustancias de mayor valor agregado, particularmente para la producción de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Particularmente, la oxidación de glicerol inicia vía deshidrogenación (escisión de enlaces C-H o O-H) o deshidratación (escisión de enlaces C-H o C-O), la principal diferencia entre estas dos vías es la temperatura a la que se lleva a cabo la ruptura de los enlaces, que típicamente requiere entre 300-400°C para la deshidratación y <100°C para la deshidrogenación [42].

Según la Figura 7, cuando la oxidación inicia con la deshidrogenación de los grupos hidroxilo primarios o secundario, se obtienen como primeros productos de reacción gliceraldehído o dihidroxiacetona respectivamente. Por medio de subsiguientes deshidrogenaciones e inserción de átomos de oxígeno en la molécula, se pueden obtener compuestos con mayor grado de oxidación, que se pueden clasificar en función de la longitud de la cadena carbonada como C3, C2 y C1. Dada la variedad de compuestos que

se pueden obtener, uno de los obstáculos más importantes de los procesos estudiados hasta el momento consiste en superar las bajas selectividades hacia los productos mencionados.

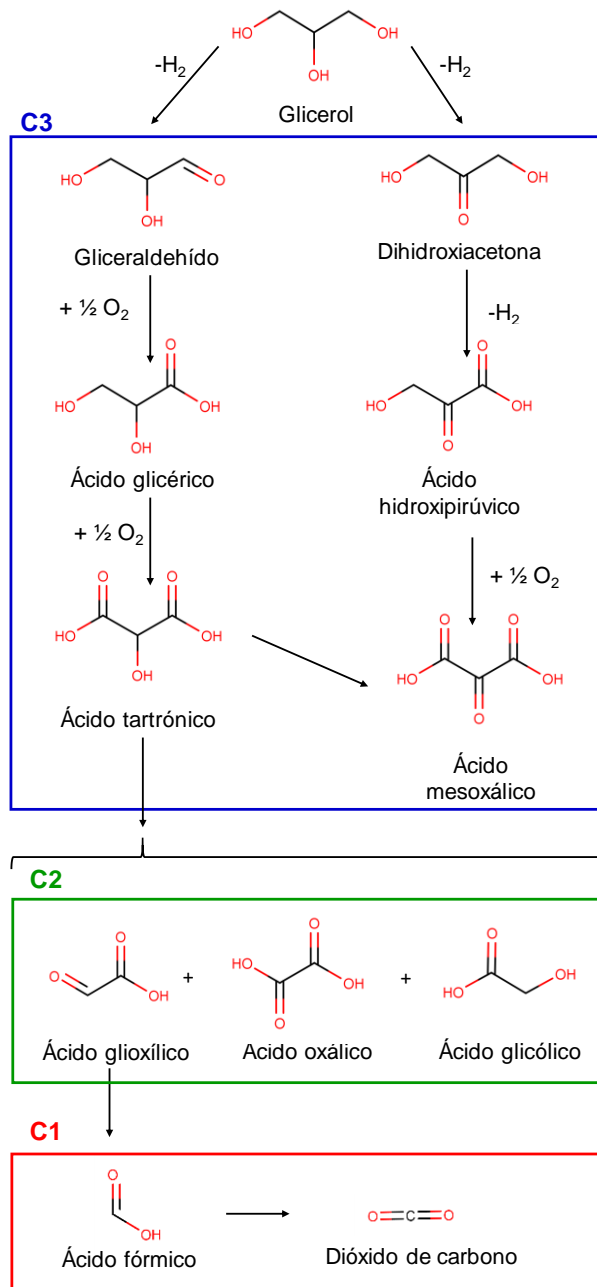


Figura 7. Vías de reacción de la oxidación de glicerol.

La reacción de oxidación de glicerol, usando catalizadores heterogéneos normalmente ocurre en disolución acuosa debido a la alta viscosidad de la molécula, en presencia de oxígeno molecular (junto con NaOH) o peróxido de hidrógeno y temperaturas entre 50°C

y 100°C. Por tanto, la oxidación catalítica de disoluciones acuosas de glicerol provee una ruta económica y ambientalmente viable para la obtención de compuestos ampliamente usados en la industria. La Figura 8 muestra algunos de los productos que pueden obtenerse y sus aplicaciones.

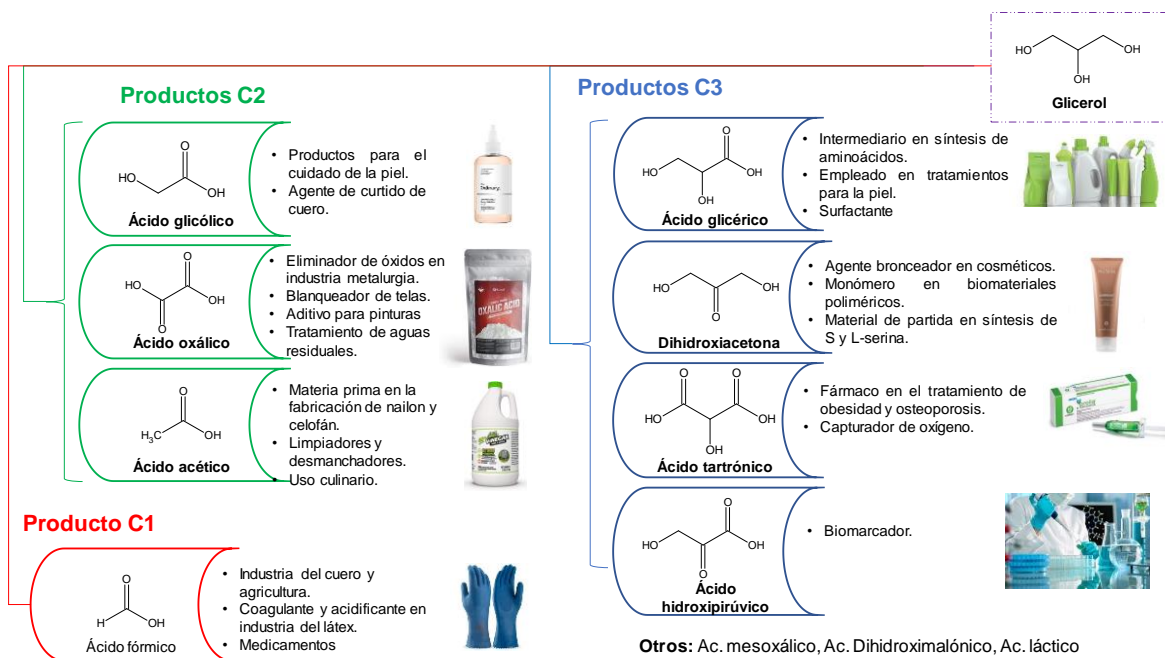


Figura 8. Típicos productos de la oxidación de glicerol y sus aplicaciones.

1.2.2. Catálisis heterogénea

La oxidación de glicerol usando catalizadores heterogéneos se ha estudiado desde diferentes metodologías que incluyen la catálisis térmica convencional, pero también otras alternativas que han surgido actualmente como la fotocatálisis y la electrocatálisis. Los primeros estudios de esta reacción fueron realizados por Kimura et al. en 1993 usando como fase activa Pt soportado sobre carbón activado (Pt/C). Con este catalizador se obtuvo 70% de selectividad hacia ácido glicérico, aunque al agregar Bi como promotor al catalizador, cambió la selectividad del 4% al 80% hacia dihidroxiacetona [43], [44]. Según los autores, la adición de bismuto al catalizador favorece la oxidación del grupo hidroxilo del carbono secundario cambiando así la selectividad drásticamente. García y colaboradores en 1995 iniciaron la investigación con catalizadores con Pd como fase activa (Pd/C) encontrando alta selectividad hacia ácido glicérico (70%-100%) [45]. Posteriormente, Prati y Rossi en 1998 demostraron que las nanopartículas (NPs) de Au soportados sobre carbón activado o alúmina son capaces de llevar a cabo la oxidación de

dioles [46]. En 2003, Carretin y colaboradores sintetizaron NPs de Au como catalizadores que resultaron ser activos con un 100% de selectividad hacia ácido glicérico en medio básico [47].

Estos primeros estudios demostraron que los metales nobles son activos y selectivos para esta reacción. Sin embargo, debido a la escasez y elevado precio de estos metales, fue necesario el diseño de catalizadores con metales más económicos y abundantes, pero también activos y selectivos para esta reacción. En ese orden de ideas, en la literatura científica se pueden encontrar estudios con catalizadores con metales como Fe, Cu, Cr, Co y Ni incorporados en silicatos, hidrotalcitas, heteropoliácidos y zeolitas [4].

Por otra parte, la transformación selectiva de moléculas orgánicas vía procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis es un concepto innovador para obtener compuestos de mayor valor agregado y simultáneamente avanzar hacia procesos más sostenibles. A pesar de esto, con este enfoque no se pueden convertir cantidades elevadas de glicerol, puesto que el exceso de sustrato en el medio puede bloquear la luz impidiendo que ocurra el fenómeno fotocatalítico [48]–[51]. Esta limitación, hasta la fecha, se ha convertido en una desventaja desde el punto de vista de una aplicación a gran escala.

Adicionalmente, en otras investigaciones, se está explorando la vía electrocatalítica para la oxidación del glicerol. Este concepto permite formar compuestos de valor agregado en el ánodo (oxidación) y adicionalmente la generación de H₂ en el cátodo (reducción) mediante la aplicación de un potencial adecuado. El diseño de electrodos basados tanto en metales nobles como de transición ha sido uno de los objetivos de este enfoque, por lo que se considera una alternativa muy prometedora [52], [53].

1.3 Factores importantes en la oxidación catalítica de alcoholes

1.3.1 pH y fuente de oxígeno

La reacción de oxidación de alcoholes en medio acuoso mediante catálisis térmica convencional requiere la presencia de oxígeno molecular y la adición de una base fuerte como NaOH que ayuda a la deshidrogenación del grupo alcohol como la primera etapa en el proceso de oxidación. Según la literatura científica, el etanol y glicerol se oxidan mediante el mismo mecanismo, así que se expondrá brevemente cuales son los pasos

determinantes de la reacción en la oxidación de etanol usando como catalizador nanopartículas de Au (111) [54].

En la Figura 9 se compara la energía de activación del primer paso de reacción, que consiste en la formación del complejo metal-alcóxido vía desprotonación del grupo hidroxilo.

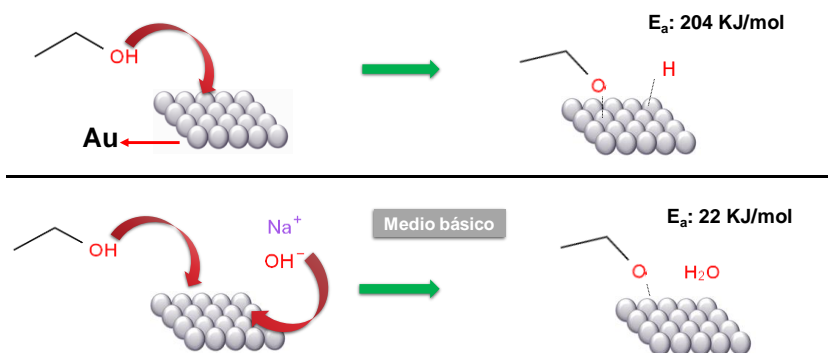


Figura 9. Primer paso en el mecanismo de reacción de la oxidación de etanol (desprotonación).

Esto puede ocurrir en el seno de la solución (según el pH de la disolución y el pK_a del alcohol) o en la superficie del catalizador. Cuando se da la desprotonación en la superficie del metal la barrera energética es alta. Sin embargo, la presencia de un grupo hidroxilo adsorbido en la superficie disminuye significativamente la energía de activación de 204 KJ/mol a 22 KJ/mol. Esto posiblemente se deba al desplazamiento del equilibrio hacia la formación del complejo metal-alcóxido por la desorción del átomo de hidrógeno en la superficie, al formarse agua.

Después de la formación del complejo metal-alcóxido, ocurre una β -eliminación de hidruro que al igual que en el caso anterior ocurre en la superficie del metal. Este protón es posteriormente desorbido como agua al reaccionar con un grupo hidroxilo adsorbido en la superficie. En este caso, la disminución en la energía de activación también es significativa cuando se usa el medio básico tal como se puede observar en la Figura 10.

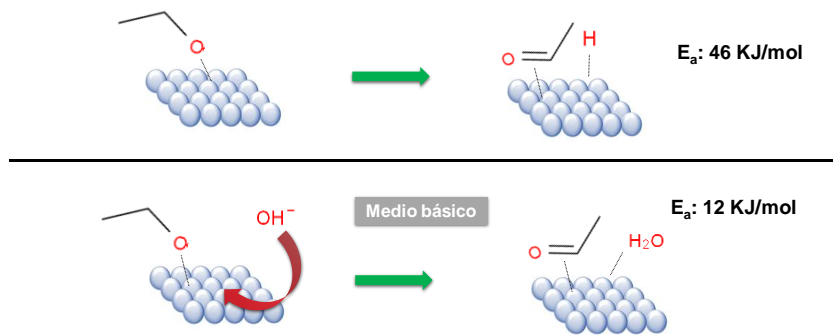


Figura 10. Segundo paso en el mecanismo de reacción de oxidación de etanol (β -eliminación de hidruro).

Mediante la β -eliminación de hidruro, se forma un aldehído en la superficie del catalizador. Este aldehído se puede hidratar para formar un diol geminal, en condiciones alcalinas el aldehído puede reaccionar en el catalizador con los grupos hidroxilo de la base para formar un diol adsorbido en la superficie que actúa como un intermediario de reacción, Figura 11.

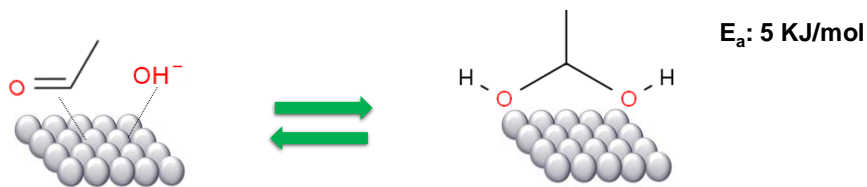


Figura 11. Tercer paso en el mecanismo de reacción de oxidación de etanol (Adición reversible de agua).

Posteriormente, se da una segunda β -eliminación de hidruro del diol geminal para formar un ácido carboxílico en la superficie metálica que puede también ser facilitado por grupos hidroxilo adsorbidos Figura 12.

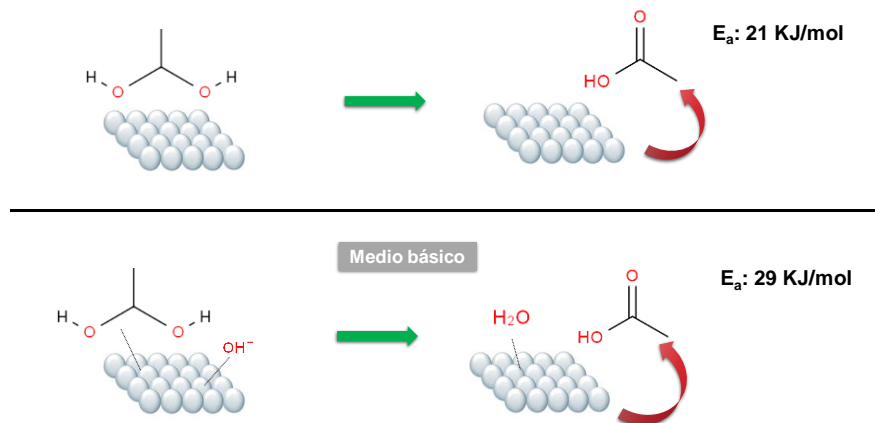


Figura 12.Cuarto paso en el mecanismo de reacción de oxidación de etanol (Segunda β -eliminación de hidruro).

En este caso, es de resaltar que la presencia de base (pH básico) es fundamental para disminuir la barrera energética del primer paso que es el determinante de la reacción. Adicionalmente, un aspecto importante es el rol del oxígeno molecular en la oxidación de alcoholes. Aunque hasta el momento no ha participado en el mecanismo de reacción tiene un rol primordial. Existe evidencia experimental de que el oxígeno molecular permite la formación de peróxido de hidrógeno, lo que sugiere que el oxígeno molecular (adsorción asociativa) es reducido por los electrones presentes en la superficie del metal antes de su disociación en forma de iones hidroxilo. También contribuye a la oxidación de los enlaces metal-hidruro y regenera los iones hidroxilo, cerrando así el ciclo catalítico.

De otro lado, como se ha mencionado anteriormente, investigaciones más recientes se han enfocado en el desarrollo de catalizadores basados en metales no nobles y que operen sin la necesidad de la adición de grandes cantidades de base [55]. En este contexto, los óxidos metálicos son una alternativa atractiva frente a los catalizadores de metales nobles, ya que según la literatura, el control de la morfología y tamaño de partícula contribuye significativamente en el mejoramiento tanto de la actividad como la selectividad [56].

Amaniampong y colaboradores prepararon un catalizador másico de CuO para la de oxidación de glicerol en medio acuoso usando como fuente de oxígeno H_2O_2 , este óxido resultó ser activo (conversión: 95%) y selectivo a ácido tartrónico (22%) a condiciones suaves de reacción (80°C y glicerol: H_2O_2 : 1:2). En esta investigación se estudió computacional y experimentalmente el rol del H_2O_2 , se determinó que promueve la regeneración de la superficie del catalizador, compensa las vacancias de oxígeno en

superficie, protege la estructura monoclinica del CuO y remueve los átomos de H que bloquean los sitios activos [56].

1.3.2 Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados son un tipo de catalizadores importantes en la industria y son muy usados en reacciones de oxidación, des-hidrogenación, síntesis de amonio, entre otras. En términos generales, cuando la fase activa o metal es costoso, este no debería representar más del 5% en peso del catalizador [57], en tanto que el uso de metales más económicos y abundantes, como los metales de transición, permite el uso de hasta un 50% en peso. Dentro de la comunidad catalítica es bien sabido que los catalizadores con tamaños de partícula más pequeños tienen mayor número de sitios activos y por ende mayores actividades [58]. En consecuencia, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis y planteado el uso de soportes con propiedades texturales particulares para obtener fases activas con altas dispersiones (menores tamaños de partículas).

El soporte en un catalizador puede ser inerte o cumplir un rol adicional (catalizadores bifuncionales), su versatilidad puede jugar diferentes papeles en una misma reacción. El soporte puede aportar propiedades de textura, resistencia mecánica, estado de simetría, favorecer la formación de un plano cristalográfico en particular, aumentar el número de sitios activos o aportar mayor área superficial [57].

El acceso a los sitios activos en la superficie del catalizador requiere el control de la porosidad del catalizador. Esto puede afectar la velocidad de transferencia de masa de reactivos y productos en los sitios activos llegando a afectar la selectividad (es decir, que se pueden dar reacciones secundarias) y la estabilidad (a través de procesos como la formación de coque, bloqueo de los poros y envenenamiento) [59].

1.3.3 Acidez o basicidad del soporte

En la literatura científica se ha estudiado el efecto de la naturaleza ácida o básica del soporte en la actividad y selectividad de esta reacción. En términos de actividad, con los catalizadores soportados basados en metales nobles (Au, Pt y Pd), como se espera según el mecanismo de reacción presentado en una sección anterior, el uso de soportes de naturaleza básica incrementa la actividad aunque también promueven la ruptura de enlaces C-C disminuyendo la selectividad a los compuestos C3 [60]–[62]. Por el contrario,

el uso de soportes de naturaleza ácida si bien disminuyen la actividad (conversiones ~ 30%) aumentan la selectividad a productos de oxidación C3 como gliceraldehído o dihidroxiacetona [63]. Lo que indica que estas propiedades pueden afectar significativamente la selectividad.

1.4 Catalizadores heterogéneos basados en Cu y Co

Anteriormente se mencionó que los catalizadores que contienen metales nobles son activos para esta reacción. Sin embargo, el costo de la fase activa representa el 95% de los costos de operación y es necesario el diseño de catalizadores con metales que sean más económicos y abundantes, pero también con buen desempeño (actividad, selectividad y estabilidad) para esta reacción. Sin embargo, el control en la selectividad y el uso de bases fuertes como NaOH limitan su aplicación a gran escala.

En la Tabla 1 se encuentran algunos estudios realizados hasta el momento para la reacción de oxidación de glicerol con catalizadores que contienen Cu y/o Co en su composición. Como se puede observar, la mayoría de estos catalizadores operan en medio básico con una alta relación NaOH:Glicerol (mayor o igual a 4:1 en presencia de oxígeno). Esto implica inconvenientes a nivel industrial asociados a la corrosión de los reactores y de la disposición final de residuos [55]. Debido a esto, se ha propuesto usar otras fuentes de oxígeno como H_2O_2 [64]. Cabe destacar que la transición hacia procesos más limpios desde la catálisis va en aumento, razón por la cual se pueden encontrar cada vez más estudios en los que no se emplea una base como NaOH en esta reacción. El uso de H_2O_2 como fuente de oxígeno es una alternativa cada vez más empleada. El CuO como catalizador másico presenta una sinergia entre el CuO y el H_2O_2 para reestablecer las vacancias de oxígeno en la estructura del sólido. Los estudios computacionales realizados mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) revelaron que la función del peróxido de hidrógeno es reconstruir y mantener la superficie del catalizador estable. Así, el oxígeno que se incorpora a la molécula de glicerol para su oxidación (posterior deshidrogenación) proviene de la superficie del CuO y no del H_2O_2 . Adicionalmente, usando $H_2^{18}O_2$, se evidenció que el oxígeno proveniente del catalizador es el que se incorpora preferiblemente en los productos de reacción preservando la estructura monoclinica del catalizador CuO [56]. De otro lado, se ha reportado que los sistemas

bimetálicos de Cu-Co presentan altos desempeños catalíticos en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas [65]–[67].

Tabla 1. Revisión bibliográfica de los catalizadores basados en Cu y Co para la reacción de oxidación de glicerol.

Catalizador	Conversión	Selectividad	Condiciones de reacción				Ref
			NaOH: Glicerol	T (°C)	P O ₂ (bar)	t (h)	
Cu/ Y -Al ₂ O ₃	44%	35,0% Ácido glicólico	4,0:1	90	10	3	[68]
CoMgAl	100%	63,5% Ácido tartrónico	6,8:1	70	1	24	[69]
Cu/CoO	80%	50,0% Ácido glicólico	4,0:1	90	10	3	[6]
CuO	95%	56,0% Ácido oxálico	- (Uso de H ₂ O ₂ como fuente de oxígeno)	80	-	4	[56]

Algunos aspectos para tener en cuenta son las selectividades bajas hacia los diferentes productos de reacción con los catalizadores basados en Cu y Co desarrollados hasta el momento, aspecto que hasta el momento representa una desventaja en este tipo de sistemas catalíticos.

En estudios anteriores del grupo de investigación se ha evidenciado que los óxidos de Cu-Co, bajo ciertas condiciones pueden formar una disolución sólida que cristaliza en una estructura cúbica CuCo₂O₄ tipo espinela Figura 13. Esta estructura se ha empleado para la degradación oxidativa de moléculas orgánicas; los sólidos con mejores desempeños catalíticos fueron aquellos con la relación Cu:Co de 1:2, debido a que existe un efecto cooperativo entre los dos metales, demostrando gran capacidad para reacciones de este tipo.

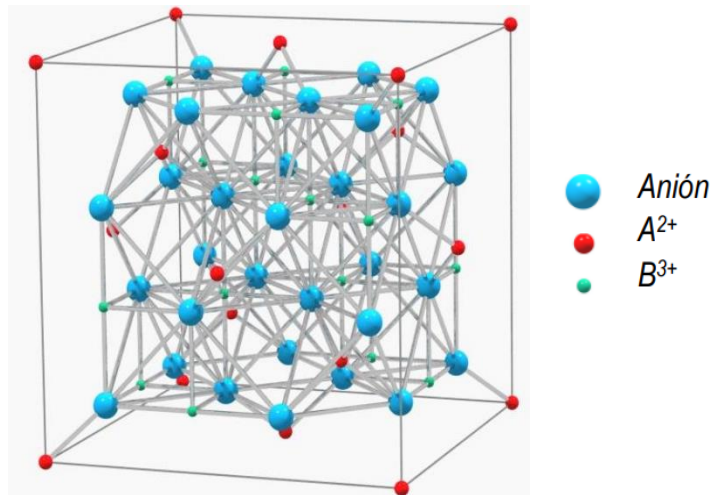


Figura 13. Estructura cristalina de una espinela tipo AB_2X_4 .

Por otra parte, se puede observar que la mayoría de los catalizadores usados son másicos, por tanto, se plantea como un aspecto novedoso de la investigación, evaluar si la actividad y selectividad de estos sistemas mejora al usar estas fases activas dispersas en soportes de alta área superficial y con propiedades ácidas como las arcillas.

1.5 Arcillas

1.5.1 Generalidades: arcillas y minerales de arcilla

Una arcilla es una fracción mineral del suelo con tamaño de partícula menor a $2 \mu\text{m}$, se obtiene como producto de procesos de meteorización de rocas y contiene minerales de arcilla (esmectita o montmorillonita, vermiculita, caolinita, illita, etc.), óxidos e hidróxidos, tectosilicatos (cuarzo, feldspatos), entre otros [70]. Los minerales de arcilla químicamente se definen como silicatos de aluminio o magnesio hidratados y pueden presentar elementos como hierro, calcio, sodio, potasio, entre otros [71], [72]. Los minerales de arcilla son sólidos bidimensionales con estructura laminar [72], están conformados por capas apiladas de entidades de geometría tetraédrica (SiO_4) y octaédrica (AlO_6 o MgO_6) unidas entre sí mediante átomos de oxígeno o grupos hidroxilo [73].

En las capas tetraédricas se forman hexágonos producto de la unión de seis tetraedros enlazados entre sí, esta capa puede unirse a una capa octaédrica en la que un catión de

Al^{3+} o Mg^{2+} está coordinado a seis átomos de oxígeno o grupos hidroxilo, formando así una lámina [72] Figura 14. En las capas octaédricas todas las posiciones pueden estar ocupadas (formas trioctaédricas) o dos tercios de ellas (formas dioctaédricas) [71]–[73], en el primer caso los sitios octaédricos están ocupados principalmente por átomos divalentes como Mg^{2+} , en el segundo caso la mayoría de los sitios está ocupado por átomos centrales trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} . Si la estructura está conformada por una capa tetraédrica (T) y una octaédrica (O) el mineral arcilloso se conoce como T:O o tipo 1:1 (caolinita). También se puede dar el caso en el que una capa octaédrica se encuentre entre dos capas tetraédricas dando lugar a una estructura T:O:T o tipo 2:1 (montmorillonita) [71], [73]. Es importante resaltar que las láminas pueden estar ligadas en dirección perpendicular, formando una región de interacción débil que se conoce como región o zona interlamina [72].

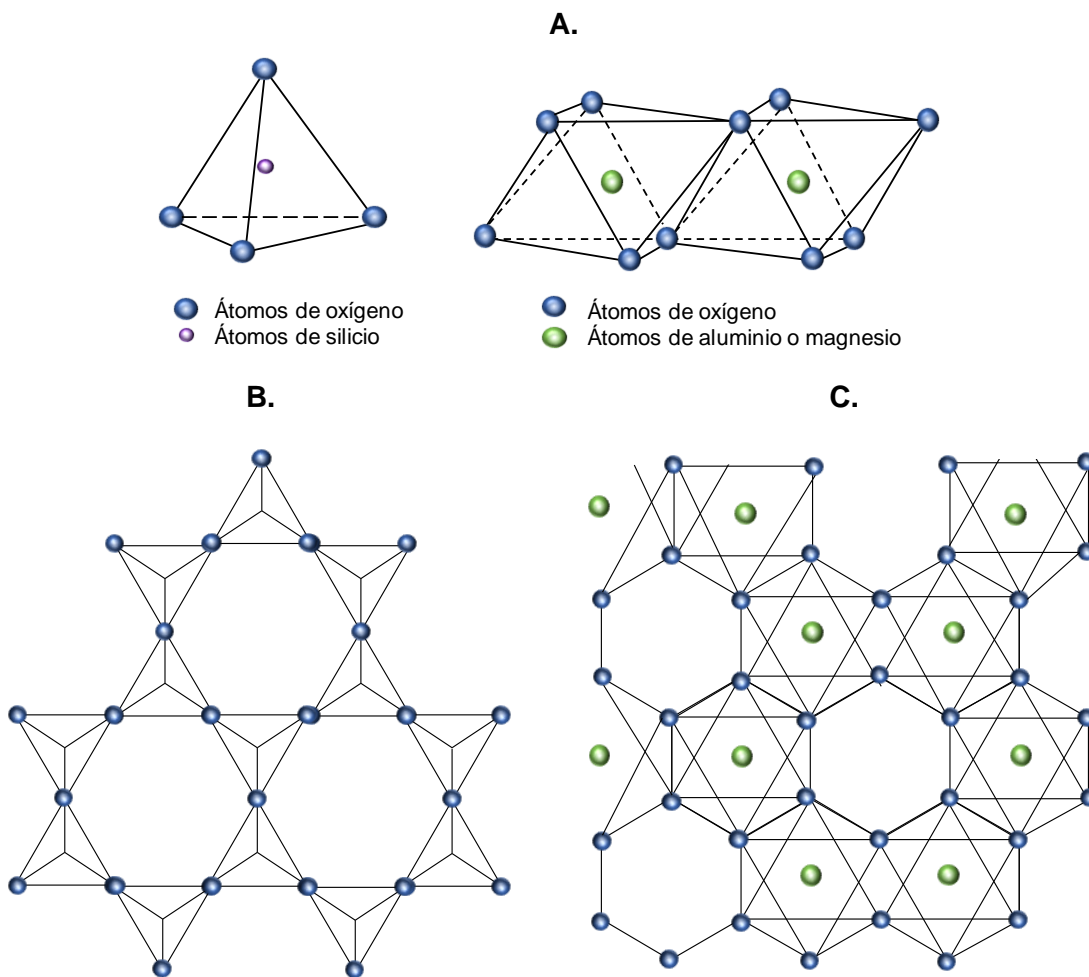


Figura 14. A) Unidades básicas estructurales de los minerales de arcilla, B) Capa tetraédrica, C) Capa octaédrica.

Teniendo en cuenta lo anterior, los minerales arcillosos pueden clasificarse en siete grupos según las características del tipo de lámina (tipo 1:1 o 2:1), magnitud de la carga neta de las láminas (x) y tipo de especies en la zona interlamina como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los minerales de arcilla [74].

Grupo	Tipo de lámina	Especies en la zona interlamina	Grupo	Carácter octaédrico	Mineral de arcilla
1	1:1	Ninguna o agua x=0	Caolinita- Serpentina	Tri- Di-	Lizardita Caolinita, haloisita
2	2:1	Ninguno (x=0)	Talco-Pirofilita	Tri- Di-	Talco, kerolita Pirofilita, ferripirofilita
3	2:1	Cationes intercambiables hidratados (x=0,2-0,6)	Esmeclita	Tri- Di-	Saponita, hetorita Montmorillonita
4	2:1	Cationes intercambiables hidratados (x=0,6-0,9)	Vermiculita	Tri- Di-	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
5	2:1	Cationes monovalentes no hidratados (x=0,6-1,0)	Mica (Flexible)	Tri- Di-	Biotita, lepidolita Illita, Muscovita
		Cationes divalentes no hidratados (x=1,8-2,0)	Mica	Tri- Di-	Clintonita Margarita
6	2:1	Capa de hidróxidos (x=variable)	Clorita	Tri- Di-	Nimita Dombasita
7	2:1	Regularmente interestratificado (x=variable)	Variable	Tri- Di-	Corrensita Rectorita

1.5.2 Caolinita

El caolín es uno de los materiales arcillosos más utilizados en la fabricación de cerámicas, la industria del papel, pinturas, entre otros. La caolinita es el principal componente mineral del caolín, que generalmente puede contener cuarzo, mica, illita, montmorillonita, ilmenita, haloisita, entre otros [75]. La caolinita natural es un mineral de arcilla tipo 1:1 como se

muestra en la Figura 15. Según esto, un cristal de caolinita puro tiene la fórmula molecular $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [76].

La caolinita natural tiene baja capacidad de adsorción comparado con otros adsorbentes sintéticos, tiene baja capacidad de intercambio de cationes (1-15 meq/100g) y gran número de interacciones polares entre las láminas, lo que hace difícil la modificación de este mineral en términos de exfoliación o delaminación [12].

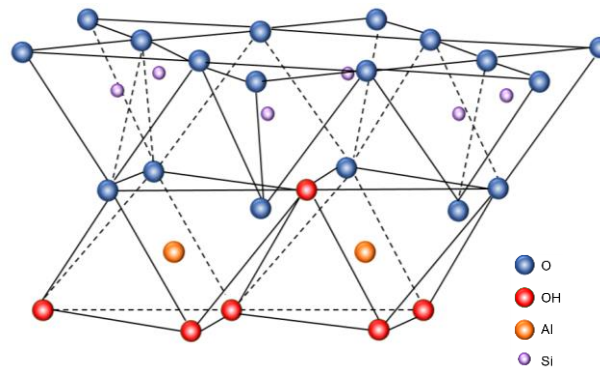


Figura 15. Estructura de un mineral de arcilla tipo 1:1 como la caolinita.

Debido a esto, se han desarrollado algunos métodos para aumentar la porosidad, capacidad de intercambio catiónico y acidez Brönsted de este sólido. De los diversos métodos vale la pena resaltar la intercalación, activación mecano-química, activación química y activación termo-química. La activación ácida de la caolinita natural puede realizarse disolviendo y extrayendo especies de aluminio usando ácidos inorgánicos. El ácido hidroliza los enlaces Si-O-Al y destruye la estructura cristalina removiendo el Al^{3+} en posición octaédrica, dando lugar a una estructura más porosa.

Por otra parte, un pretratamiento térmico conduce al rompimiento de los puentes de hidrógeno que une las capas y facilita la activación por el ácido inorgánico. Varios estudios han demostrado el efecto de la concentración del ácido, tiempo de reacción y el uso de diferentes temperaturas, obteniendo así áreas alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, en el grupo de investigación se han desarrollado métodos de síntesis que permiten obtener áreas superficiales específicas de más de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ [7]. El sólido obtenido tras el tratamiento se le conoce como metacaolinita dealuminizada.

1.5.3 Modificación ácida de arcillas

Los aluminosilicatos tipo arcilla han sido estudiados desde hace mucho tiempo en el campo de la catálisis heterogénea. Los primeros minerales de arcilla usados en catalizadores heterogéneos fueron las bentonitas y caolinitas modificadas mediante tratamiento ácido. A pesar del dominio de las zeolitas microporosas en diferentes procesos catalíticos modernos, actualmente existe un gran interés en el uso de arcillas modificadas, no solo por su bajo costo sino también porque su estructura y dimensión de poros son atractivos para el diseño de catalizadores [75].

La reactividad de la caolinita se debe a diferentes factores como: el orden estructural, concentración de impurezas y tipo de especies intercaladas, que hacen posible activarla mediante procesos físicos o químicos [77].

La activación ácida de las arcillas es un tratamiento común. En el tratamiento ácido, algunos de los átomos de Al y también Mg y Fe en la capa octaédrica del mineral arcilloso se disuelven dejando expuestas las capas tetraédricas [71]. Aunque con este procedimiento disminuye el número de sitios ácidos (menos cantidad de Al), los átomos de Al que permanecen en el mineral arcilloso después del tratamiento tienen mayor fuerza ácida. Por tanto, el plegado de las capas propicia la formación de mesoporos, induciendo propiedades texturales importantes para aplicaciones en el campo de la catálisis heterogénea [71].

En los últimos años los minerales arcillosos se han usado para el diseño de nuevos adsorbentes y catalizadores heterogéneos. Adicionalmente en Colombia, se encuentran grandes yacimientos de caolinita en la zona de la cordillera Oriental, en los municipios de Tunja, Siachoque, Tusacá, Gachantivá y Arcabuco [78], lo que puede representar una buena oportunidad para valorizar y dar otro tipo de aplicaciones a estos minerales naturales en el país.

A partir de la información presentada anteriormente, es evidente que las investigaciones actualmente se concentran en encontrar vías para la valorización de glicerol por medio de su oxidación catalítica y así, solucionar la dificultad para dar una disposición final a este residuo y hacer el proceso de producción de biodiesel más rentable.

1.6 Hipótesis

Dentro la contextualización y el marco desarrollado anteriormente, se plantea la siguiente hipótesis:

La espinela CuCo_2O_4 altamente dispersa sobre metacaolinita dealuminizada es activa y estable para la oxidación parcial de glicerol.

1.7 Objetivos

1.7.1 General

El objetivo general del presente trabajo de investigación consiste en evaluar la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores de óxidos de Cu y Co soportados sobre metacaolinita dealuminizada para la reacción de oxidación parcial de glicerol

1.7.2 Específicos

Igualmente se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Verificar la formación de la estructura tipo espinela Cu-Co y demás propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados.
- Optimizar las condiciones experimentales de temperatura, tiempo y relación glicerol/ H_2O_2 .
- Correlacionar las propiedades estructurales y texturales de los catalizadores con su desempeño catalítico.

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de los catalizadores

Resumen

En este capítulo se describen los procedimientos y métodos mediante los cuales se preparó el soporte catalítico y los catalizadores. Igualmente, se describen las diferentes técnicas utilizadas para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. La composición química, así como las propiedades estructurales y texturales se evaluarán mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), XPS, espectroscopía Raman y sortimetría de nitrógeno. La morfología de los spolidos y el tamaño de partícula de la fase metálica se medirá mediante HRTEM.

2.1 Introducción

2.1.1 Valorización de minerales naturales colombianos como soportes catalíticos

La activación ácida de la caolinita puede elevar significativamente su área superficial. La importante contribución de microporosidad en estos materiales modificados a partir de un mineral natural permite mejorar la dispersión (disminuir el tamaño de partícula) de algunos catalizadores. La preparación de la metacaolinita dealuminizada puede describirse mediante un proceso que involucra inicialmente la pérdida de la estructura cristalina del sólido por medio de un tratamiento térmico a elevada temperatura. Luego se hace un tratamiento ácido para remover los átomos de aluminio y posteriormente un proceso de lavado, secado y calcinación, de esta forma se obtiene la metacaolinita dealuminizada. La Figura 16 ilustra el método de preparación.

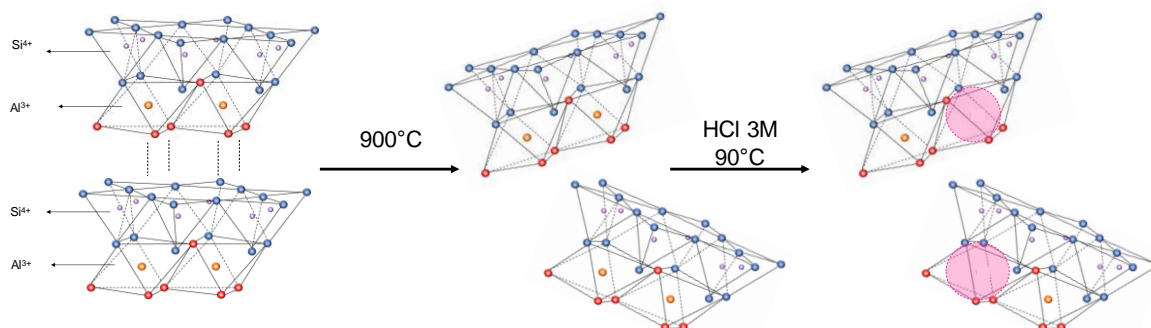


Figura 16. Representación esquemática de la preparación del soporte catalítico (metacaolinita dealuminizada).

En el grupo de investigación Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) de la Universidad Nacional de Colombia, se ha estudiado ampliamente la modificación de este tipo de minerales. Razón por la cual se empleará el método desarrollado por Torres-Luna y Carriazo para la modificación térmica y ácida de la caolinita. Según esta metodología, la activación ácida de la caolinita natural se realiza mediante la disolución y extracción parcial de las especies de aluminio de las láminas de la estructura con un ácido inorgánico. El ácido cumple la función de hidrolizar los enlaces Si-O-Al , lo que provoca la pérdida de Al^{3+} en las posiciones octaédricas, dando lugar a una estructura más porosa [7].

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 16, el apilamiento de las láminas está determinado por el número de enlaces de hidrógeno en la zona interlaminar, lo que dificulta el acceso del ácido para que ocurra la activación. Mediante una previa pérdida de protones (deshidroxilación) se pueden eliminar estos enlaces y destruir el orden de secuencia de las láminas (cristalinidad). Por tanto, un pre-calentamiento es una forma eficaz de facilitar la posterior activación de la caolinita mediante el ataque de ácidos inorgánicos [7].

2.1.2 Preparación de catalizadores soportados

La actividad de los catalizadores sólidos es usualmente proporcional al área superficial activa por unidad de volumen de catalizador, cuando no hay presente limitaciones de transporte de masa. La impregnación de un soporte con una disolución del precursor de la fase activa presenta varias ventajas respecto a otros métodos de síntesis, como poco consumo de agua y bajo riesgo de perder precursor activo. Generalmente, la preparación de catalizadores impregnados involucra las siguientes etapas sucesivas:

- i) Etapa de impregnación: contacto del soporte con una disolución del precursor de la fase activa por cierto periodo de tiempo.
- ii) Etapa de secado: evaporación del solvente.
- iii) Etapa de activación: conversión del precursor en su fase activa por medio de tratamientos de calcinación, reducción u otros., En este caso un tratamiento térmico de los precursores metálicos a diferentes temperaturas permite la formación de la espinela CuCo_2O_4 con diferentes grados de cristalinidad.

La evaporación del líquido de la disolución del componente activo eleva la concentración del precursor y da lugar a su cristalización en la superficie del soporte. Sin embargo, es muy importante el control de la temperatura de calcinación del sólido recién impregnado, ya que a rampas de temperatura muy altas se puede inducir el fenómeno de sinterización que puede afectar drásticamente la distribución de la fase metálica.

A partir de la información presentada en esta introducción, en este capítulo se describe la preparación de los catalizadores y, por consiguiente, las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de los diferentes sólidos.

2.2 Parte Experimental

2.2.1 Materiales de partida

Se empleó como materia prima para el soporte un mineral natural Colombiano de Caolín, proveniente de Sabaneta-Antioquia, comercializado con el nombre de Caomin® C08 por la empresa Minerales Industriales. Para las reacciones de síntesis se usó ácido clorhídrico (PanReac, 37%), nitrato de cobre (PanReac, 99%) y nitrato de cobalto (PanReac,99%).

2.2.2 Preparación del soporte

La preparación del soporte se realizó según una metodología desarrollada en el grupo de investigación [7]. La caolinita natural se calcinó a 900°C durante 4 horas. Posteriormente, el sólido obtenido se sometió a tratamiento ácido por 2 horas en reflujo con HCl 3 M a 90°C. Tras este proceso, a la suspensión se le realizaron lavados con agua desionizada hasta obtener una conductividad iónica por debajo de 30 $\mu\text{S}/\text{m}$. Finalmente, el sólido resultante se dejó secar a 60°C por 24 horas y se calcinó a 400°C por 2 horas. Este sólido corresponde al soporte (metacaolinita dealuminizada) y se denomina K900H400.

2.2.3 Preparación de los catalizadores

La síntesis de la espinela de Cu-Co sobre la metacaolinita dealuminizada se realizó por el método de impregnación húmeda. Cantidades estequiométricas de las sales de nitrato de cobre y de cobalto se disolvieron en un mínimo volumen de agua desionizada, manteniendo una relación molar de Cu:Co igual a 1:2. La solución acuosa de los iones metálicos se adicionó a una masa de metacaolinita dealuminizada (5 g/15mL) para obtener cargas nominales de metal (Cu + Co) de 5%, 10%, 15% y 25% en peso. Cada mezcla se mantuvo bajo agitación continua a 40 °C para reducir el volumen inicial hasta la mitad. El solvente restante se evaporó a 60 °C. Los sólidos se secaron a 60 °C durante 24 horas y se calcinaron a 400 °C por 2 horas bajo atmósfera estática de aire. Finalmente, los sólidos se trituraron y se pasaron a través de malla ASTM 60 (tamaño de grano por debajo de 250 μm). Estos catalizadores se identificaron como K900H400 (Cu-Co x%), donde x corresponde al porcentaje nominal (en masa) de metal total incorporado.

2.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales

2.3.1 Análisis químico (Fluorescencia de rayos X)

La fluorescencia de rayos X es una técnica que permite determinar la composición química de una muestra. En ese sentido, se evaluó el análisis químico del material de partida y del sólido sintetizado (K900H400) con un espectrómetro Magix Pro PW - 2440 Philips equipado con un tubo de rodio y una potencia máxima de 4 kW. Estos resultados permiten determinar el nivel de pureza de la caolinita natural y corroborar en el sólido K900H400 la efectividad en la dealuminización del sólido mediante el cálculo de la relación Si/Al. De igual forma, esta técnica es útil para verificar que la relación de Cu y Co en los catalizadores sea consistente con la composición nominal calculada para la síntesis, es decir 1:2 respectivamente.

2.3.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más empleadas en la ciencia de materiales para la caracterización estructural. Es un método rápido que da información acerca de las diferentes fases cristalinas presentes en el material preparado. En el campo de la catálisis, esta técnica es usada para el control de los pasos metodológicos de síntesis de catalizadores [79]. En este caso se pueden seguir los cambios estructurales llevados a cabo por la modificación térmica y ácida a la caolinita y la formación de la estructura cristalina tipo espinela (CuCo_2O_4) en los catalizadores.

Los perfiles de difracción de rayos X en polvo se tomaron en un equipo Panalytical X'Pert PRO MPD, con ánodo de Cu (radiación $K\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente mediante la técnica de polvos, con monocromador, tamaño de paso de $0,02^\circ 2\theta$ y tiempo de paso 10 s.

2.3.3 Espectroscopía Raman

Las espectroscopias vibracionales son de las técnicas más usadas para la caracterización de catalizadores y suministran información estructural de los sólidos [79]. En el caso particular de óxidos mixtos de Cu y Co, en la literatura se ha descrito que esta técnica ofrece información valiosa sobre la estructura de los sitios activos Cu-Co [67]. Así que se

puede considerar una técnica complementaria a difracción de rayos X para corroborar la formación de la espinela CuCo_2O_4 como fase activa en los catalizadores.

Los espectros Raman se midieron en un equipo Thermo Scientific DXR Raman a temperatura ambiente usando un láser de 532 nm y una potencia de 8mW con una apertura de 50 μm .

2.3.4 Microscopía electrónica transmisión de alta resolución (HRTEM)

En la Microscopía Electrónica la interacción de un haz de electrones con una muestra permite la formación de imágenes que se conocen como micrografías, según la instrumentación y procesamiento de los datos es posible obtener imágenes en 3 dimensiones de la superficie de la muestra (SEM) o proyecciones en 2 dimensiones de la superficie (TEM). La Microscopía Electrónica de Barrido permite hacer una caracterización morfológica de un sólido, en tanto que la Microscopía Electrónica de Transmisión, en el caso de catalizadores soportados, permite medir el tamaño de partícula de la fase activa, información de gran interés en la catálisis heterogénea. Las micrografías TEM se tomaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI.

2.3.5 Sortometría de nitrógeno

La sortometría de nitrógeno a 77K es la técnica más empleada para determinar el área superficial de un catalizador y caracterizar sus propiedades texturales [80]. Esta técnica es fundamental para verificar el aumento en la microporosidad del soporte catalítico respecto a la caolinita natural. En primer lugar se construyeron las isotermas de adsorción-desorción y se realizó su clasificación teniendo en cuenta lo estipulado según la IUPAC [81], lo que permite determinar si se trata principalmente de sólidos micro, meso o macroporosos. Mediante el tratamiento de los datos se aplicó el modelo BET para calcular las áreas superficiales [7], [80]. El volumen y área de microporos fueron determinados por curvas t, empleando la ecuación de Harkins-Jura. Los volúmenes totales de poro se calcularon empleando el método de Gurvitsch [7], [80]. Finalmente, la distribución de tamaño de poros se determinó por el método BJH [7].

Para estas determinaciones se empleó un equipo Micromeritics ASAP 2020 en el intervalo de presiones relativas (P/P_0) de 1×10^{-5} a 0,99. Las muestras se desgasificaron previamente a 350 °C por 8 horas.

2.3.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA) o Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica superficial que permite conocer la composición relativa de los elementos en superficie, identificar estados de oxidación y el entorno químico de una muestra.

Los espectros se tomaron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (NAP-XPS) Specs con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD, usando una fuente monocromática de Al-K α (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) con energía de paso de 90 eV para los espectros generales y 20 eV para los espectros de alta resolución. El paso fue de 1 eV para los espectros generales y de 0.1 eV para los espectros de alta resolución. Se realizaron 20 ciclos de medición para los espectros de alta resolución y 5 para los espectros generales. Se usó compensación de carga de 3 eV y 20

Capítulo 3. Resultados de caracterización y desempeño de los catalizadores.

Resumen

El presente capítulo describe la caracterización química y estructural del material de partida (caolinita natural), el soporte catalítico (K900H400) y los catalizadores. El soporte catalítico se preparó por medio de un tratamiento térmico y ácido, los catalizadores se obtuvieron por el método de impregnación húmeda. Los cambios en la composición química, propiedades estructurales y texturales fueron evaluados mediante las técnicas descritas en el capítulo anterior. Los resultados por FRX, DRX y sortometría de nitrógeno indican que la caolinita natural fue modificada exitosamente según lo propuesto, ya que se obtuvo un sólido altamente micro y mesoporoso, lo cual permitió su uso como soporte catalítico. En cuanto a los catalizadores, mediante DRX, espectroscopía Raman y HRTEM se demostró que la fase activa corresponde a nanopartículas (<10nm) de la espinela CuCo_2O_4 soportadas en metacaolinita dealuminizada.

En general, los catalizadores presentaron buena actividad y selectividad hacia la dihidroxiacetona con glicerol puro y crudo y se encontró una buena estabilidad del catalizador aunque se debe tener cuidado con la lixiviación de la fase metálica.

3.1 Caracterización de los catalizadores

En la tabla 3 se muestra el análisis químico de la caolinita natural. Este mineral tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1,3, lo que indica que presenta mayor cantidad de SiO_2 respecto a lo calculado según la fórmula molecular de los cristales de caolinita pura ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), que teóricamente presentan la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1,2. Esto se debe a que en las arcillas crudas el contenido de SiO_2 aumenta por impurezas como cuarzo e illita contenidas en estos materiales naturales [82]. En general, el análisis químico de la arcilla concuerda con estudios de la literatura científica de la composición elemental típica de minerales de arcilla tipo caolinita, el material de partida posee otros compuestos en cantidades muy bajas que podrían estar asociados a la presencia de minerales como mica (K_2O), esmectita (MgO , CaO y SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2 : anatasa o rutilo), feldespatos (K_2O) y minerales de hierro Fe_2O_3 [82].

Por otra parte, el incremento en la $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,3 a 27,3 indica la efectiva dealuminización en el sólido K900H400 gracias a las modificaciones fisicoquímicas realizadas.

Tabla 3. Análisis químico de la caolinita natural, el soporte y los catalizadores preparados.

Sólido	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Cu/Co	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	K_2O (%)
Caolinita natural	1,3	-	0,35	1,14	0,16	0,47
K900H400	27,3	-	1,06	0,30	0,06	0,34
K900H400 (Cu-Co 5%)	28,4	0,51	1,14	0,26	0,04	0,31
K900H400 (Cu-Co 10%)	27,6	0,53	1,00	0,22	0,05	0,27

Para los catalizadores con carga de 5% y 10%, se calculó una relación molar Cu/Co cercana a 0,5, lo que confirma que la relación nominal cobre:cobalto (1:2) incorporada en el catalizador concuerda según lo planeado en la preparación. Para los sólidos con cargas de 15%, 25% y 50% se estima que esta relación es aproximadamente igual, ya que se empleó la misma metodología de preparación.

En la Figura 17 se observa el difractograma del material de partida. Por comparación con datos de literatura se confirma la presencia de caolinita por los picos característicos en $12,5^\circ 2\theta$ ($d_{001}=7,07 \text{ \AA}$) y $25,09^\circ 2\theta$ ($d_{002}=3,55 \text{ \AA}$). Los picos en $9,04^\circ 2\theta$ y $17,91^\circ 2\theta$ son

asociados a illita y el pico en $26,7^\circ 2\theta$ a cuarzo, confirmando la presencia de estos minerales y explicando la diferencia en la $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ respecto al valor teórico. El perfil de difracción de K900H400 tras el tratamiento térmico y ácido corrobora la pérdida de la estructura cristalina en el mineral (amorfización).

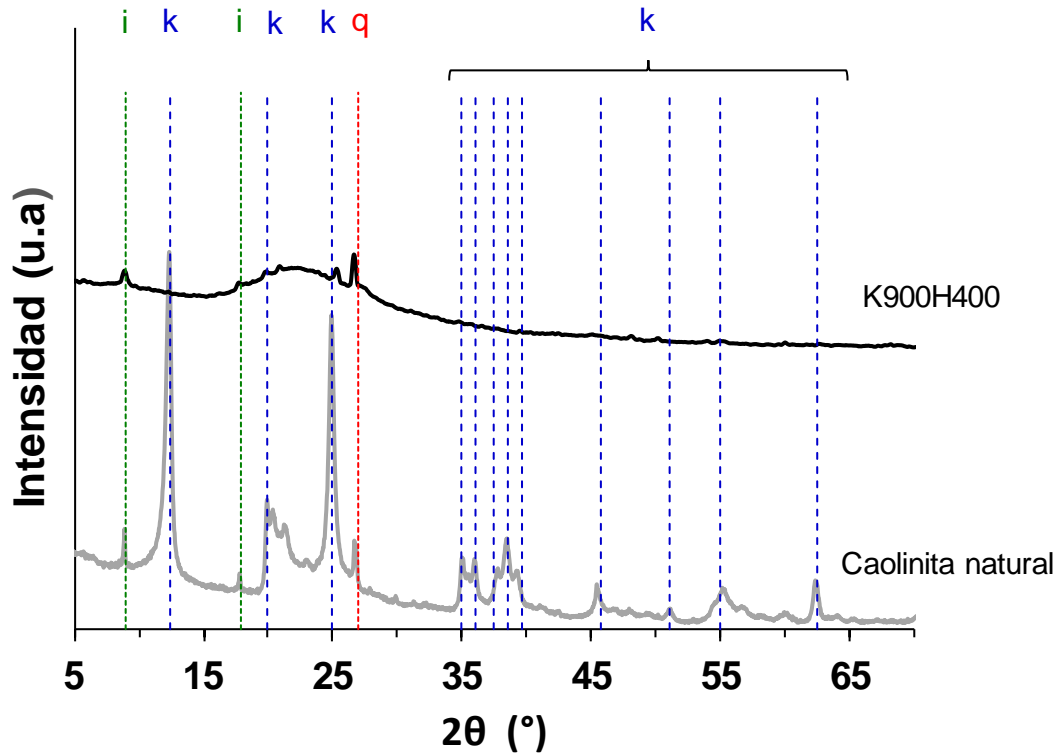


Figura 17. Perfiles de difracción de rayos X de la caolinita natural y el sólido modificado mediante tratamiento térmico y ácido (k=caolinita, i=illita y q= cuarzo).

Los perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores en la Figura 18 muestran las señales típicas del óxido mixto CuCo_2O_4 , que presenta una estructura cúbica tipo espinela, verificando la exitosa síntesis de la estructura cristalina deseada. La asignación de los picos se llevó a cabo por comparación con un patrón de CuCo_2O_4 . Según la literatura, la espinela Co_3O_4 presenta en su difractograma un pico característico asociado al plano (3 1 1) en $37^\circ 2\theta$ [65]. Experimentalmente se observó un desplazamiento de esta señal hacia $36,5^\circ 2\theta$, lo que indica un incremento en el tamaño de la arista en una estructura cúbica, que se debe a la sustitución isomórfica de Cu^{2+} por Co^{2+} en las posiciones tetraédricas, ya que el radio iónico del Cu^{2+} (0,87 Å) es mayor que el del Co^{2+} (0,72 Å) [65].

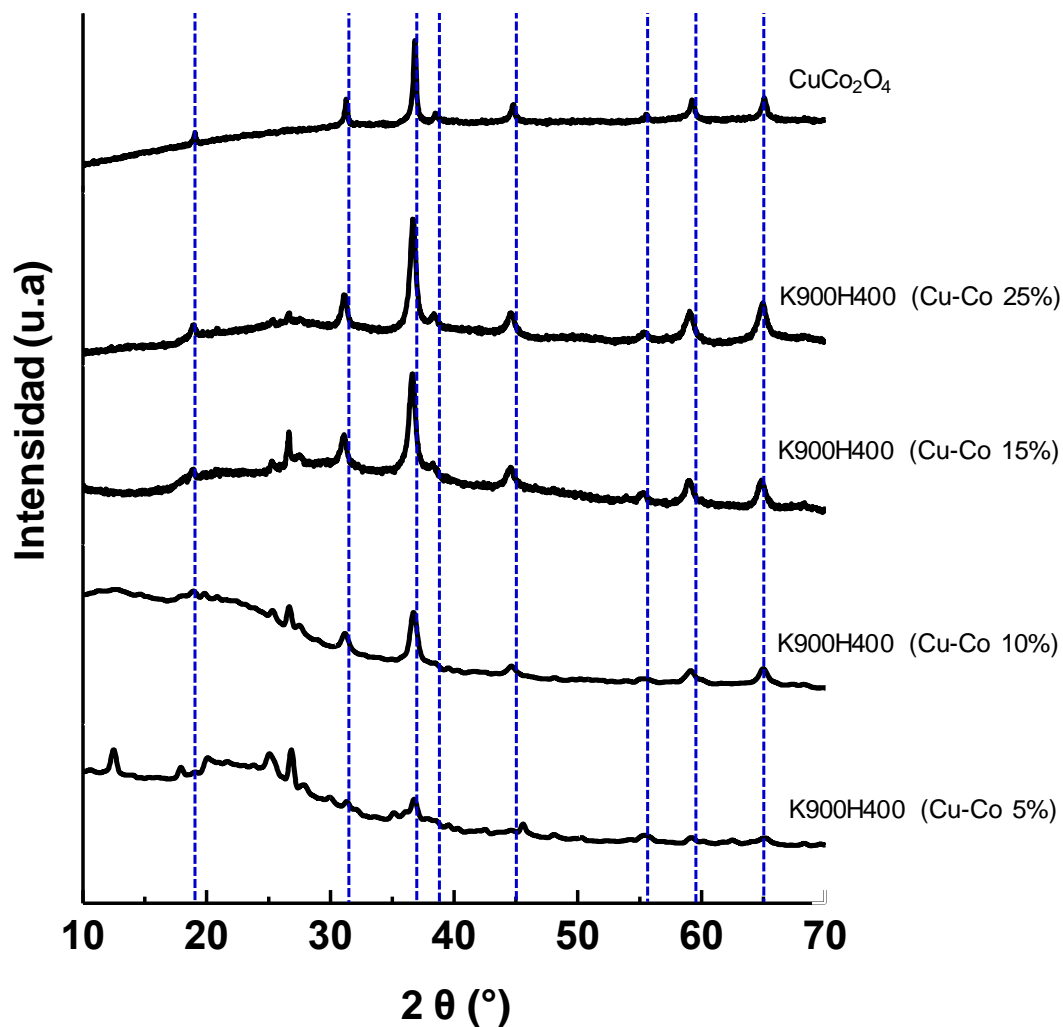


Figura 18. Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores.

Los resultados de la espectroscopía Raman en la Figura 19 dan soporte a lo encontrado con la técnica de difracción de rayos X y confirman que la estructura de la fase cristalina en los sólidos corresponde a la espinela sustituida CuCo₂O₄. La espectroscopía Raman permite verificar el entorno cercano de los cationes y iones de oxígeno coordinados en los óxidos de los metales de transición. Las señales en el espectro situadas en aproximadamente 160, 450, 500, 620 y 650 cm⁻¹ corresponden a las simetrías F_{2g}, E_g, F_{2g}, F_{2g} y A_{1g} respectivamente. Estas simetrías representan los modos activos de vibración característicos de la espinela CuCo₂O₄. Según la literatura, la banda más intensa (650 cm⁻¹) se asocia a la vibración de los sitios octaédricos en la estructura (CoO₆), el hombro correspondiente a la simetría F_{2g} a la vibración metal-oxígeno [83], [84] y la banda situada a 160 cm⁻¹ a los sitios tetraédricos (CuO₄) [85]. Cabe destacar que el desplazamiento en

las señales es producto de la diferencia en la polarizabilidad del patrón CuCo_2O_4 respecto a la fase cristalina soportada en la metacaolinita dealuminizada. Por lo tanto, mediante la aplicación y análisis de estas dos técnicas complementarias se verificó que la fase metálica corresponde a CuCo_2O_4 y en los sólidos no se presenta la formación de fases segregadas de Co_3O_4 o CuO .

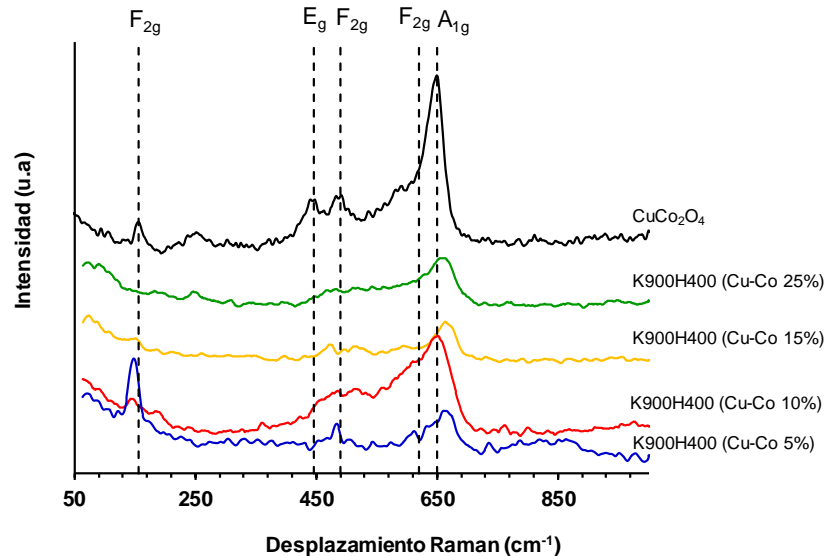


Figura 19. Espectros Raman de la referencia de la espinela CuCo_2O_4 y los catalizadores preparados.

Respecto a las propiedades texturales del soporte y los diferentes catalizadores, a partir de los datos de sortometría de nitrógeno se construyeron las isotermas de adsorción como se puede observar en la Figura 20. También, los valores de área superficial específica y volúmenes de poro de todos los sólidos se encuentran consignados en la Tabla 4. Según la clasificación de la IUPAC, la caolinita natural presenta una isoterma tipo II y IVa, característica de sólidos con bajas áreas superficiales (microporosidad: $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y mesoporosidad: $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y contribución de macroporosidad.

Los resultados claramente indican que el tratamiento térmico y ácido permitió la obtención de un sólido (K900H400) altamente microporoso ($544 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y con mayor contribución de mesoporosidad ($61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) respecto al material de partida. La forma de la isoterma corresponde a la combinación de isotermas tipo Ib y IVa, características de sólidos micro y mesoporosos con un intervalo amplio de distribuciones de tamaño de poro [81]. La porción de la curva asociada a la desorción forma histéresis tipo H4, propia de poros estrechos con forma de hendidura [81]. Adicional a esto es importante mencionar que el

modelo BET no se ajusta adecuadamente cuando la contribución de microporosidad es importante, razón por la cual solo se aplicó este modelo para la caolinita natural (K).

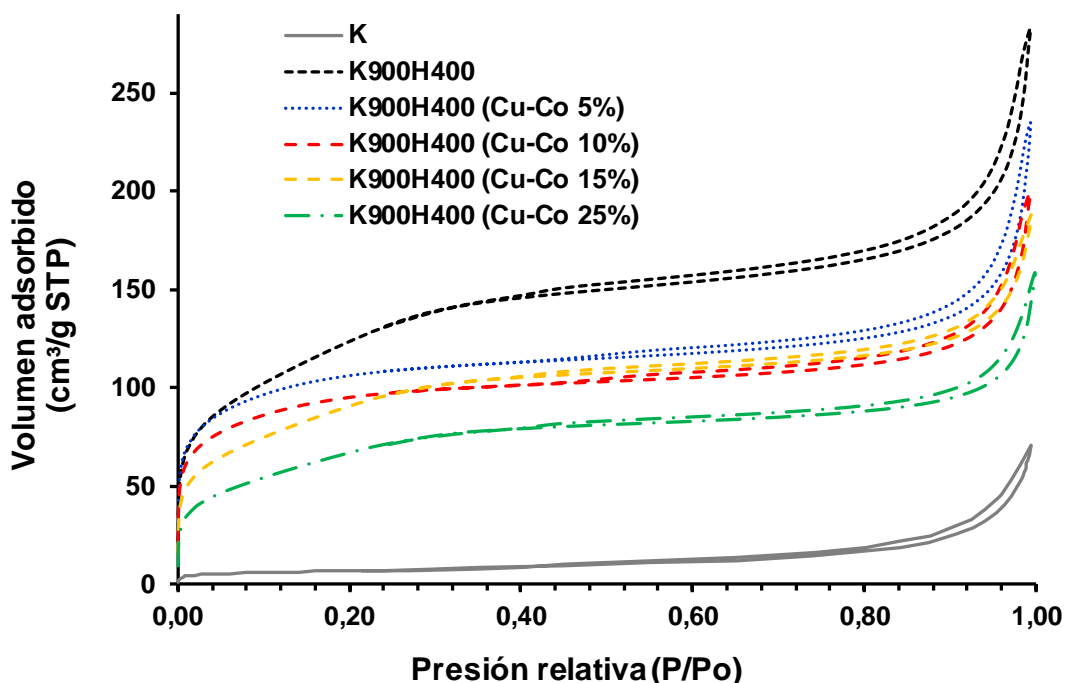


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la caolinita natural, soporte y los catalizadores.

En cuanto a las isotermas, áreas superficiales y volumen de poro de los catalizadores, se observa que, aunque la adición de los metales al soporte ocasiona disminución de la porosidad debido a la acumulación de la fase activa (óxido mixto de Cu-Co) en la superficie externa, los catalizadores con cargas de 5%, 10% y 15% mantienen propiedades texturales muy superiores respecto a la caolinita natural. Sin embargo, como se observa tanto en la tabla 2 como en la Figura 20 y 21, es evidente que para cargas mayores como 25% la cantidad de microporos y mesoporos obstruidos con las partículas metálicas disminuyen considerablemente la porosidad del catalizador.

Tabla 4. Propiedades texturales de la caolinita natural y los sólidos sintetizados.

Sólido	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		
	BET	Microporo (t-plot) ^a	Mesoporo ^b	Microporo ^a	Total ^c

K	23	6	20	0,0020	0,1088
K900H400	-	544	61	0,1927	0,4357
K900H400 (Cu-Co 5%)	-	423	41	0,1496	0,3613
K900H400 (Cu-Co 10%)	-	394	39	0,1396	0,2305
K900H400 (Cu-Co 15%)	-	403	35	0,1428	0,2895
K900H400 (Cu-Co 25%)	-	301	28	0,1065	0,2441

^a Se empleó la ecuación de Harkins-Jura para calcular los valores de t.

^b Se empleó el método de Boer.

^c Según el método de Gurvitsch.

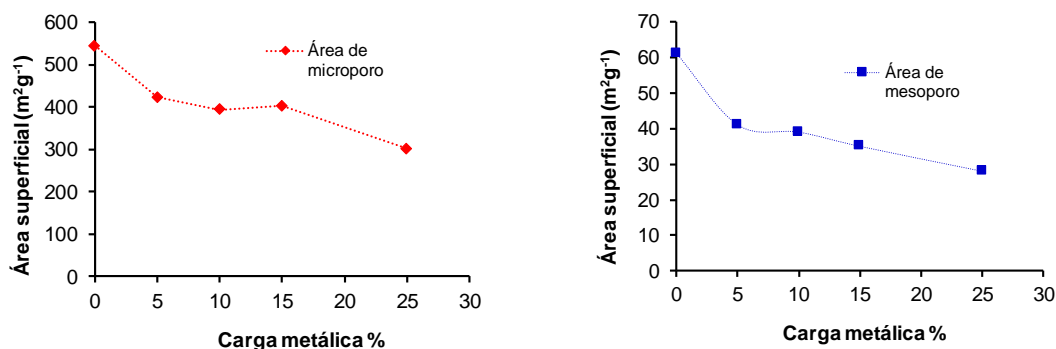


Figura 21. Variación del área superficial en función de la carga de fase metálica.

En la Figura 22 se encuentra la distribución de radio de poro del material de partida y los sólidos sintetizados, los resultados revelan algunas variaciones en esta distribución. Como se puede observar, mientras la población de microporos disminuye a medida que aumenta la cantidad de óxido de Cu-Co incorporado en el soporte, aumenta la población de mesoporos, tal como se evidenció en las isotermas de adsorción y las áreas superficiales calculadas.

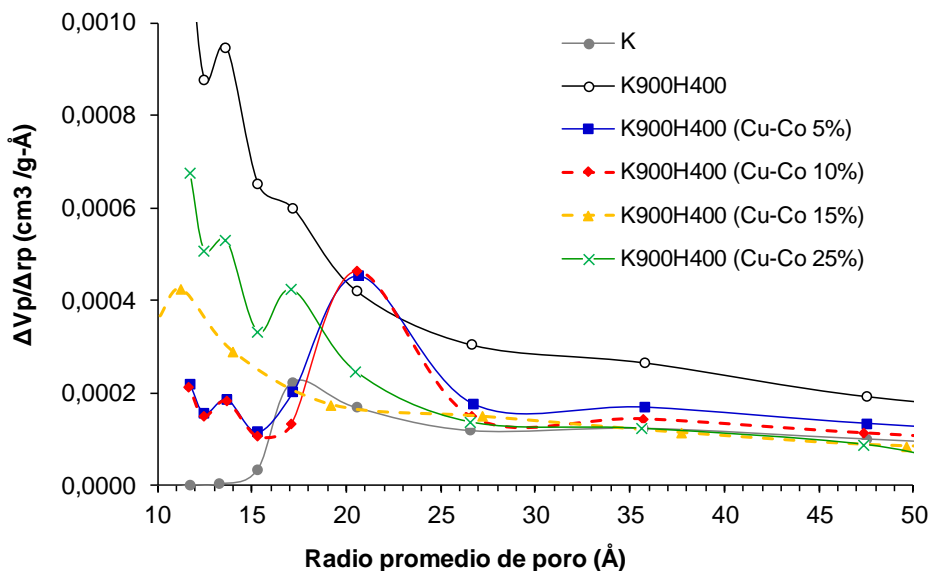
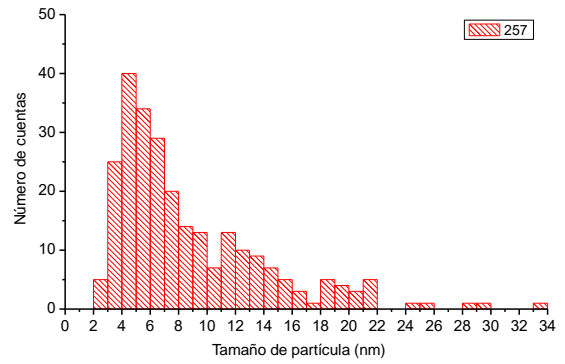
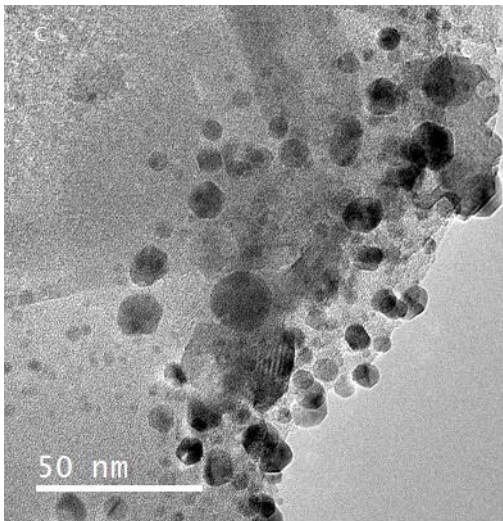
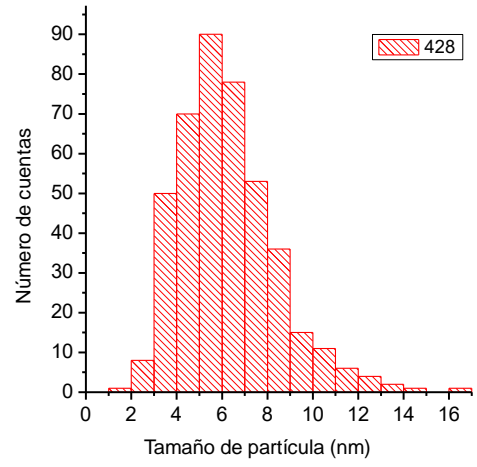
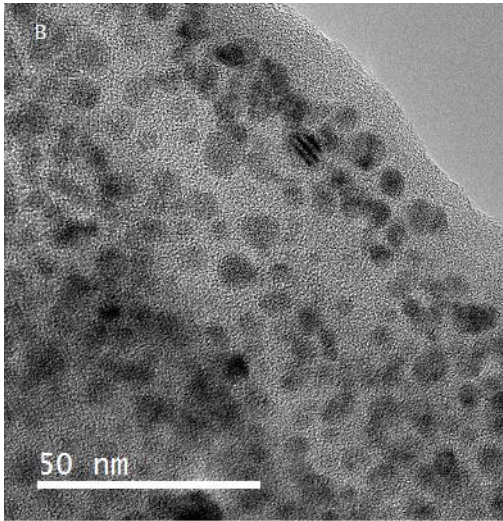
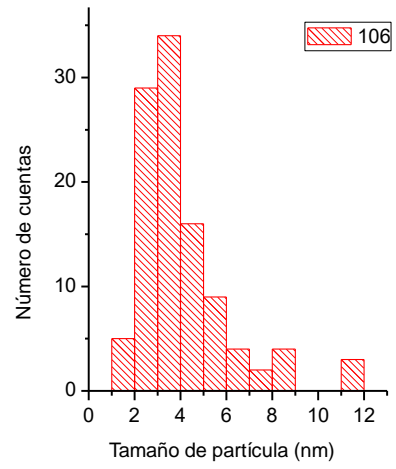
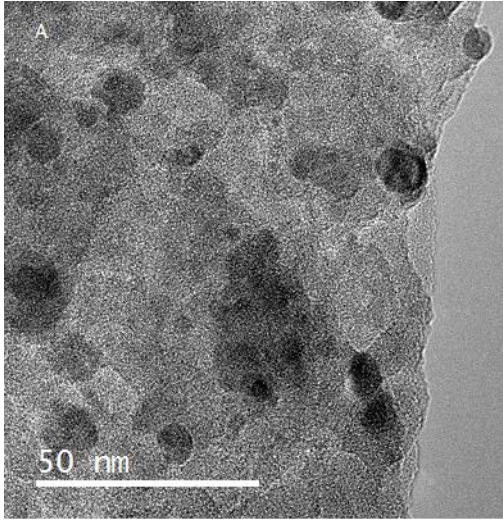


Figura 22. Distribución de radio de poro BJH.

No obstante, es claro que esta tendencia es lo que se esperaba y, por tanto, se busca encontrar un balance entre las propiedades texturales del catalizador y la mejor actividad catalítica. Según la hipótesis planteada, estas propiedades texturales son atractivas para el diseño de catalizadores que permitan alta dispersión de la fase metálica. Esto teniendo en cuenta el efecto en el tamaño de partícula en el catalizador. Parámetro que fue determinado por medio del uso de una técnica de caracterización avanzada como es microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite evaluar el tamaño de partícula de la fase activa (CuCo_2O_4) y, por ende, da una idea de la dispersión de estas sobre el soporte catalítico. En la Figura 23 se observa una micrografía representativa de cada sólido y su respectiva distribución de tamaños de partículas.



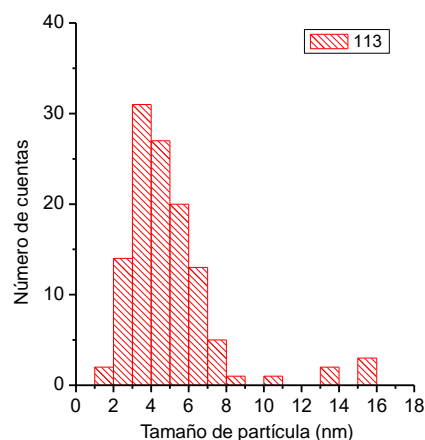
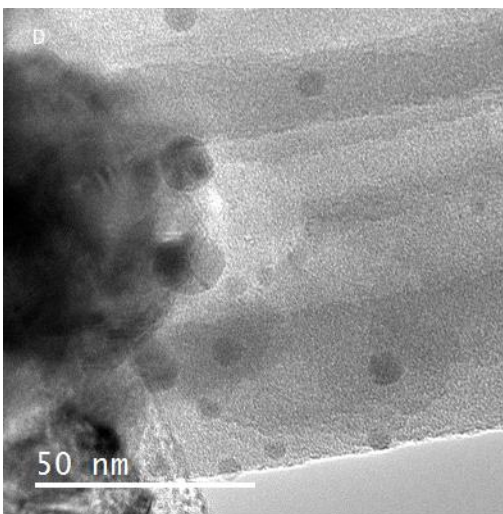


Figura 23. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sólidos (A) K900H400 (Cu-Co 5%), (B) K900H400 (Cu-Co 10%), (C) K900H400 (Cu-Co 15%) y (D) K900H400 (Cu-Co 25%).

La distribución de tamaños de partículas en los catalizadores con cargas de 5% y 10% se observan partículas entre 1 y 12 nm y entre 1 y 17 nm respectivamente. No obstante, la mayor población de estas partículas se encuentra en el intervalo de 2-4 nm y 4-7 nm, indicando alta dispersión de la fase activa. Para el sólido K900H400 (Cu-Co 15%) la distribución de tamaño de partícula es más amplia, obteniendo partículas con tamaños por encima de los 20 nm. Sin embargo, la mayor población de partículas sigue estando en el intervalo de 4-7 nm. Esto sugiere que el incremento de carga entre 10% y 15% conlleva a la formación de tamaños de partículas más grandes, pero la gran mayoría de la población sigue siendo de un tamaño de partícula bastante pequeño.

De otro lado, para el sólido con carga de 25% la distribución es mucho más amplia (>30 nm) y con mayor población entre 7-9 nm. Estos resultados son acordes a lo observado en las isotermas de adsorción, la acumulación del óxido mixto (Cu-Co) en la superficie cubre los poros y favorece la formación de partículas más grandes. Cabe resaltar que en general estos sólidos presentan una buena dispersión, teniendo cuenta que según la literatura en un sólido altamente disperso la mayor población de partículas debe tener tamaños menores a 10 nm.

3.2 Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de glicerol se llevó a cabo en reflujo, este montaje permite la adición automática de H_2O_2 por medio de una bomba peristáltica Masterflex modelo 77120-62 y la lectura de la temperatura en el medio de reacción Figura 24. En todos los experimentos se cargó un volumen de 10 mL de una disolución de glicerol (Panreac® >99%) 0,5 molal en un matraz de fondo redondo de tres bocas y 200 mg del catalizador. La mezcla de reacción se calentó en baño de aceite controladamente hasta la temperatura de reacción deseada, se ajustó la velocidad de agitación a 600 rpm y se inició la reacción mediante la adición de H_2O_2 de concentración 1,0 m o 2,0 m según sea el caso a un flujo de 2,5 mL/h. El sistema de reacción se cubrió con una cubierta de aluminio con el fin de aislar la luz.

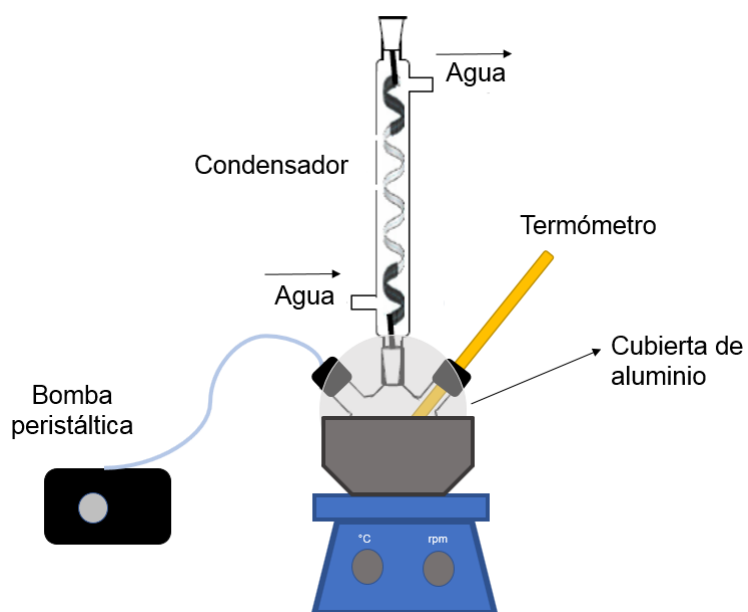


Figura 24. Esquema del sistema de reacción.

La detección y cuantificación tanto del glicerol como de los productos de reacción se realizó por HPLC. La comparación con patrones de dihidroxiacetona, ácido glicérico, gliceraldehído, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrónico y ácido mesoxálico permitió la identificación de los productos de reacción. La cuantificación de glicerol como sustrato, así

como dihidroxiacetona, gliceraldehído y ácido glicérico como principales productos de reacción se realizó mediante curvas de calibración por estándar externo. Los análisis se realizaron en un equipo Shimadzu Prominence equipado con una columna Shodex SH1821, detector UV/vis (210 nm) y detector de índice de refracción. Se empleó como fase móvil una disolución acuosa de H₂SO₄ 3mM a un flujo de 0,5mL/min y 70°C (Anexo A). La conversión, selectividad y balance de carbono se calcularon como se muestra a continuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{(\text{moles glicerol inicial} - \text{moles glicerol final})}{\text{moles glicerol inicial}} \times 100$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Moles producto}}{\text{Moles glicerol transformado}} \times 100$$

$$\text{Balance de carbono (\%)} = \frac{\text{Moles totales de productos}}{\text{Moles glicerol transformado}} \times 100$$

3.2.1 Resultados y discusión

Inicialmente los experimentos se enfocaron en la optimización de las condiciones de reacción. Para esto, se empleó un catalizador (K900H400 (Cu-Co 10%)) para evaluar varios parámetros como la temperatura de reacción, la relación molar glicerol/H₂O₂ y tiempo de reacción, los resultados de actividad y selectividad de estas reacciones se presentan en la Tabla 5. En primer lugar, la oxidación de glicerol se llevó a cabo en el intervalo de temperaturas entre 60°C y 92°C. Como se esperaba, existe un efecto positivo en la conversión de glicerol con el incremento de la temperatura independientemente de la relación molar entre glicerol/H₂O₂ indicando que la reacción de oxidación es un proceso endotérmico. En general, se evidencia alta selectividad hacia dihidroxiacetona, uno de los primeros compuestos de la vía oxidativa, producto de la deshidrogenación del grupo hidroxilo secundario de la molécula de glicerol y en baja proporción gliceraldehído, producto de la deshidrogenación de uno de los dos grupos hidroxilos primarios (Figura 25).

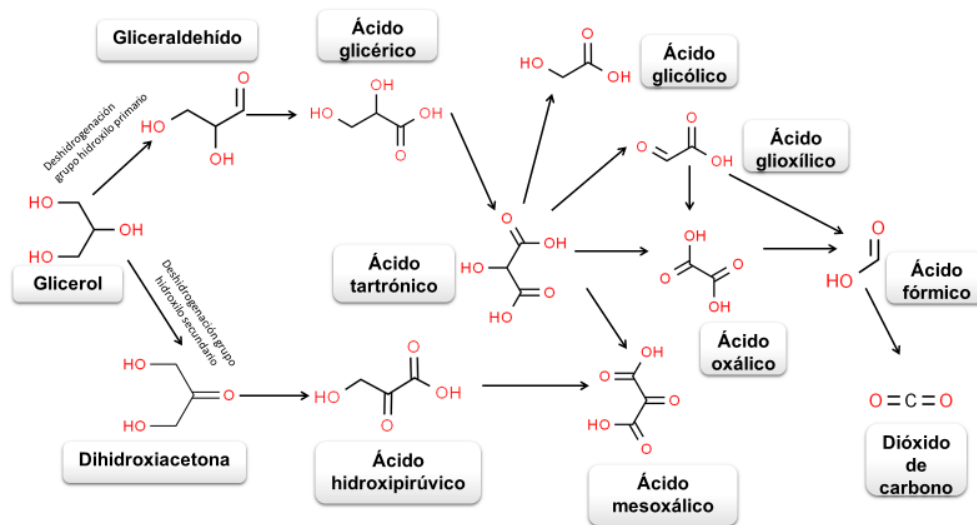


Figura 25. Esquema de las vías de reacción de oxidación de glicerol.

Estos resultados indican claramente que para este sistema catalítico se favorece la deshidrogenación del grupo hidroxilo secundario. En la literatura se encuentran trabajos cuyo objetivo es determinar cómo se favorece la selectividad hacia productos C3 como la dihidroxiacetona. Aunque son múltiples los factores que determinan esto, uno de ellos está relacionado con la forma preferencial en la que la molécula de glicerol se adsorbe en la superficie del catalizador [53], [86], [87]. Sin embargo, para el alcance de este trabajo la explicación a este fenómeno requiere de otro tipo de estudios como los computacionales.

Adicionalmente, se detectaron otros compuestos como ácido hidroxipirúvico y ácido glicérico de la subsecuente oxidación de dihidroxiacetona y gliceraldehído respectivamente. Los resultados revelan que, si bien a 92°C se da la mayor conversión, la dihidroxiacetona sufre degradación o descomposición oxidativa, lo cual explica la disminución en la selectividad hacia esta molécula a la temperatura de 92°C. En todos los casos, las selectividades hacia otros productos de reacción como gliceraldehído y ácido glicérico son mucho más bajas respecto a la selectividad hacia dihidroxiacetona. Es interesante resaltar que a mayor tiempo de reacción, temperatura y relación glicerol/H₂O₂ se detecta otro compuesto de mayor grado de oxidación, ácido mesoxálico pero igualmente en muy baja proporción (>2%). Teniendo en cuenta estos resultados, se determina una temperatura óptima de 80°C y proporción glicerol/H₂O₂ 1:2 teniendo en cuenta tanto la actividad como selectividad.

Tabla 5. Experimentos realizados para optimizar las condiciones de reacción.

Glicerol:H ₂ O ₂	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)				Balance de carbono
				DHA	GADH	AGLI	Otros	
1:2	60	2	37	8	1	0	0	9
		4	56	15	2	0	>1	17
	80	2	38	37	3	1	>2	41
		4	81	81	9	1	>2	91
	92	2	56	31	4	0	>2	35
		4	96	31	9	1	>2	41
1:4	60	2	38	10	1	0	>2	11
		4	56	16	2	0	>2	17
	80	2	33	26	3	0	>2	30
		4	88	83	5	0	>2	88
	92	2	91	48	4	0	>2	52
		4	100	78	8	1	>2	87

Reacciones realizadas con 200 mg de K900H400 (Cu-Co 10%), los principales productos cuantificados fueron DHA=Dihidroxiacetona, GADH=Gliceraldehído, AGLI= Ácido glicérico y Otros= Ácido hidroxipirúvico + ácido mesoxálico.

Aunque en la Tabla 5 se muestran los resultados de conversión y selectividad hasta 4 horas de reacción, ya que para este punto se alcanzan altas conversiones, los experimentos se hicieron hasta 8 horas de reacción. Es importante mencionar que al cabo de 5 horas se observó una decoloración del catalizador, indicando que parte de la fase activa se había lixiviado. Por lo cual, pensando en una posterior evaluación de la estabilidad de los catalizadores, el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) se calcinó a diferentes temperaturas: 400°C, 600°C y 800°C para mejorar el anclaje de la fase metálica al soporte. Con el propósito de verificar la formación de la espinela CuCo₂O₄ en estos catalizadores y la posible lixiviación de la fase metálica, se realizaron los difractogramas de los catalizadores calcinados a las diferentes temperaturas antes y después de 8 horas de reacción, los cuales se pueden observar en la Figura 26. En los difractogramas de los catalizadores frescos (26-a), se pueden observar los picos característicos de la espinela CuCo₂O₄ indicando que no se forman fases segregadas de CuO o Co₃O₄ a mayores temperaturas de calcinación. Sin embargo, en los difractogramas de los catalizadores calcinados a 400°C y 600°C después de 8 horas de reacción (26-b), si se evidencia claramente la pérdida de los picos característicos de la espinela debido a la lixiviación de los metales. Para el catalizador calcinado a 800°C se conserva la fase cristalina indicando

así, que la temperatura de calcinación permite un mejor anclaje en el soporte. No obstante, se debe aclarar que una mayor temperatura de calcinación también implica cambios en la cristalinidad de la espinela. Como se observa en los difractogramas frescos, a mayor temperatura de calcinación, mayor es la intensidad de los picos indicando mayor grado de cristalinidad y esto posiblemente pueda afectar la actividad del catalizador.

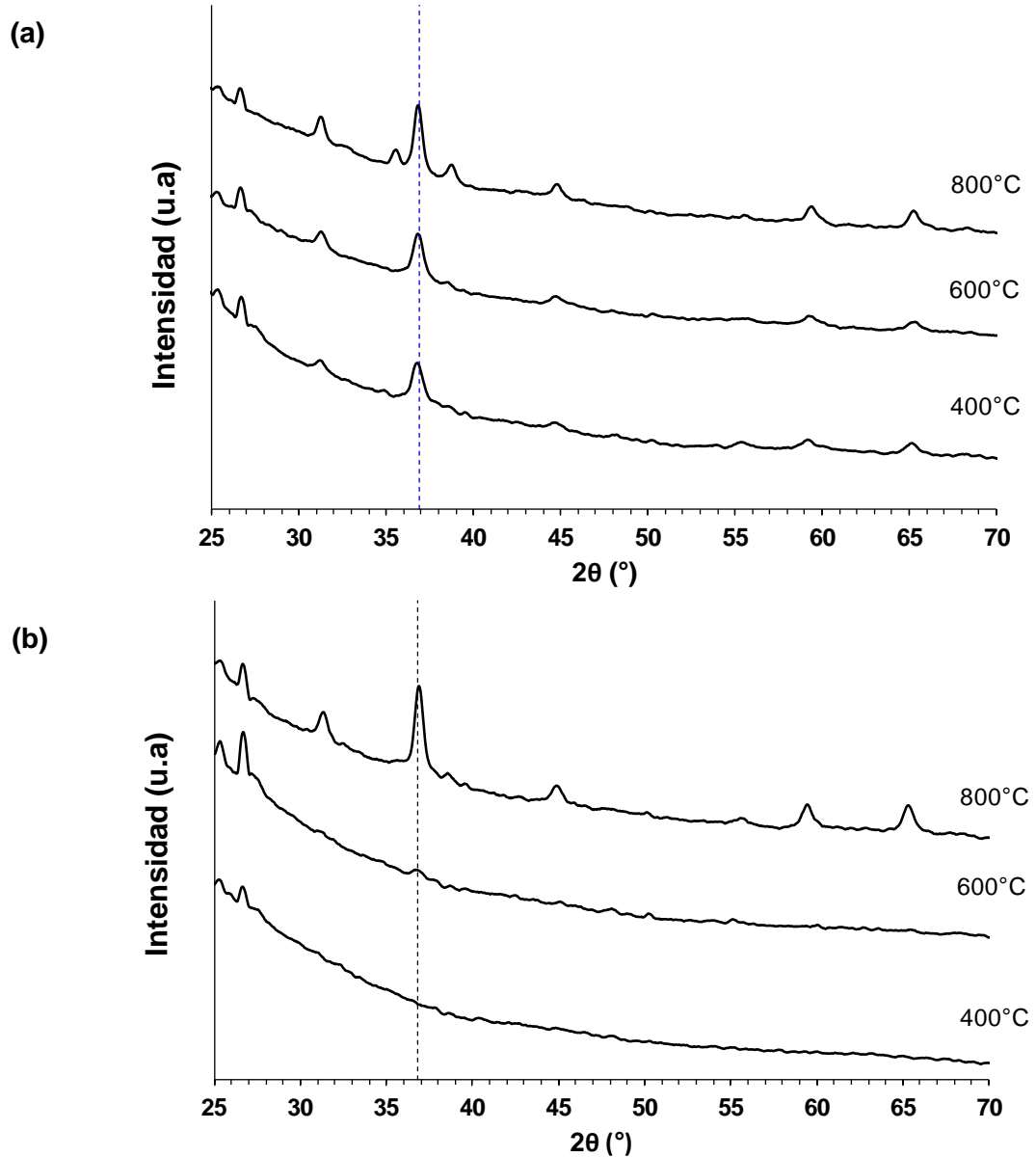


Figura 26. Difractogramas de los catalizadores K900H400 (Cu-Co 10%) calcinados a 400°C, 600°C y 800°C. (a) frescos, (b) después de 8 horas de reacción.

Estos sólidos se evaluaron en la oxidación de glicerol a 80°C, proporción molar glicerol/ H_2O_2 1:4 y 2 horas de reacción con el objetivo de poder comparar los catalizadores

en un régimen cinético. Por tanto. Los resultados de actividad y selectividad se pueden observar en la Figura 27 y Figura 28 respectivamente.

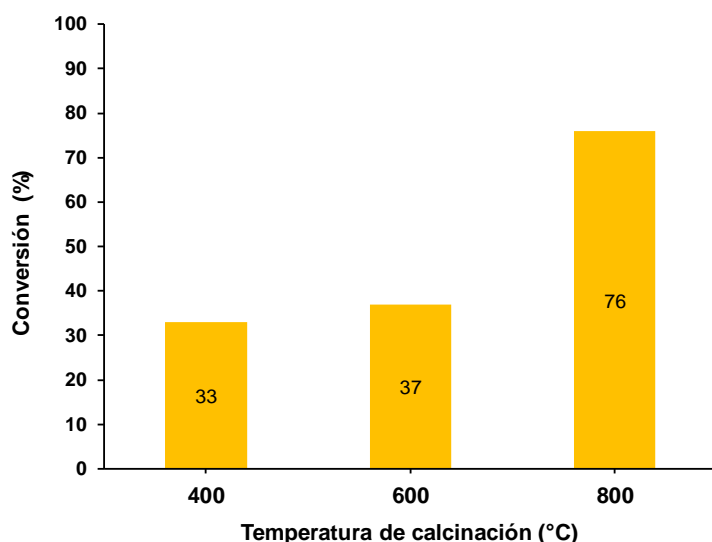


Figura 27. Actividad catalítica en la oxidación de glicerol con el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) calcinado a 400°C, 600°C y 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:4 y 2 h de reacción.

Los resultados indican que al elevarse la temperatura de calcinación incrementa la conversión, esto probablemente se debe a un aumento de la cristalinidad de la fase activa y a un anclaje más fuerte entre la espinela (CuCo₂O₄) y el soporte. En este sentido, a la temperatura de 800°C se obtiene la mayor actividad con una conversión de 76%. La interpretación más adecuada sugiere que con ello se disminuye la cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno sobre la superficie del catalizador, permitiendo que se lleve a cabo la oxidación de glicerol preferencialmente. Sin embargo, se ahondará en este aspecto más adelante.

En cuanto a la selectividad, se obtiene mejor selectividad hacia dihidroxiacetona con el sólido calcinado a 800°C. Esto permite concluir que existe una temperatura de calcinación óptima en términos de actividad y selectividad, razón por la cual los catalizadores evaluados en secciones posteriores fueron calcinados a 800°C. Como complemento, una vez finalizada la reacción el medio de reacción se filtró (<0,22 µm) y se cuantificó el contenido de Cu²⁺ y Co²⁺ en disolución mediante Espectroscopía de Absorción Atómica y

sus resultados se pueden observar en la Tabla 6. (Ver curvas de calibración de los metales en Anexo B).

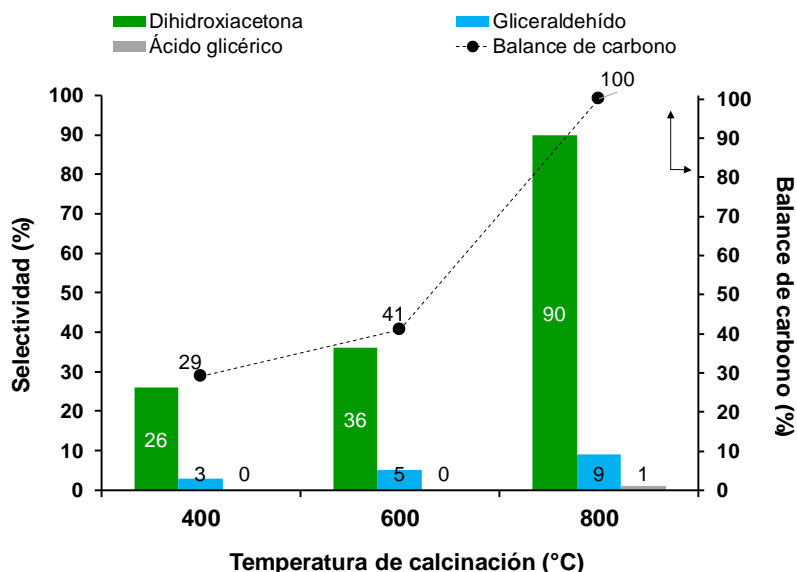


Figura 28. Selectividad y balance de carbono obtenido en la evaluación de la oxidación catalítica de glicerol con el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) calcinado a 400°C, 600°C y 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:4 y 2 h de reacción.

Los resultados de la Tabla 6 sugieren que la temperatura de calcinación afecta positivamente la estabilidad del catalizador. A 400°C se obtienen porcentajes de lixiviación tanto de Cu como Co elevados, al aumentar la temperatura de calcinación disminuyen estas cantidades, aunque en todos los casos la cantidad de Cu liberada al medio de reacción es mayor respecto al cobalto. A partir de esto, se puede establecer una temperatura óptima de calcinación en la preparación de los catalizadores de 800°C en términos de actividad, selectividad y estabilidad superiores respecto a los sólidos preparados en las condiciones de preparación propuestas inicialmente.

Se realizaron blancos de reacción bajo las mismas condiciones de reacción evaluadas anteriormente, Tabla 7. Los cromatogramas del blanco térmico, glicerol en presencia del soporte y glicerol en presencia del catalizador indican que no se formaron productos de reacción. Esto implica que se requiere la presencia del peróxido como fuente de oxígeno en la reacción y que las propiedades fisicoquímicas del soporte como la acidez no representan ningún sitio activo en la transformación del glicerol.

Tabla 6. Pérdida de Cu y Co en el sólido K900H400 (Cu-Co 10%) calcinado a 400°C, 600°C y 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:4 y 4 h de reacción.

Temperatura de calcinación (°C)	Pérdida de Cu (%)	Pérdida de Co (%)	Pérdida total (%)
400	4.2	4.3	8.5
600	3.4	3.7	7.1
800	2.9	0.6	3.5

Según reportes en literatura, en medio acuoso los óxidos metálicos pueden descomponer el agua y el peróxido de hidrógeno para formar especies tipo OH* (adsorbidas en superficie) que tienen gran potencial para oxidar la molécula de glicerol [56], [88]. Por esta razón se cuantificó la concentración de H₂O₂ al final de cada reacción, usando un método espectrofotométrico (Anexo C) [89]. Para los blancos que se realizaron en presencia de H₂O₂ se determinó un consumo de H₂O₂ menor al 11%. Por el contrario, con los diferentes catalizadores evaluados, se observó un consumo mucho mayor de H₂O₂ y en algunos casos por debajo del límite de detección de la curva de calibración realizada. Esta es una medida indirecta de la baja actividad que presentan estos blancos de reacción.

Tabla 7. Blancos de reacción. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:4 y 2 h de reacción

Blanco	Consumo de H ₂ O ₂ (%)
Glicerol (térmico)	No aplica
Glicerol + K900H400	No aplica
Glicerol + K900H400 (Cu-Co 10%)	No aplica
Glicerol + H ₂ O ₂	9,8 ±0,4
Glicerol+K900H400 + H ₂ O ₂	10,2±0,5

Por otra parte, con el fin de estimar si se presenta efecto cooperativo entre los metales de Cu y Co se prepararon adicionalmente catalizadores con fase metálica de Cu (10% p/p) con fase cristalina cúbica característica del CuO y Co (10% p/p) con una fase cristalina tipo espinela Co₃O₄. Estos catalizadores (calcinaados a 800°C) se evaluaron a las condiciones más suaves de reacción (60°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:2 y 2 h de reacción) buscando comparar los catalizadores a un régimen cinético. Las conversiones en la Figura 29 indican que efectivamente se presenta dicho efecto, esto probablemente se debe a la donación de densidad de carga que da el Cu al Co, haciendo así que el enlace Co-O sea

más lábil y de esta forma esté más disponible para la reacción de deshidrogenación del glicerol por medio de un mecanismo de β -eliminación de hidruro. En cuanto a la selectividad Figura 30, también se observa un efecto positivo en la selectividad hacia dihidroxiacetona.

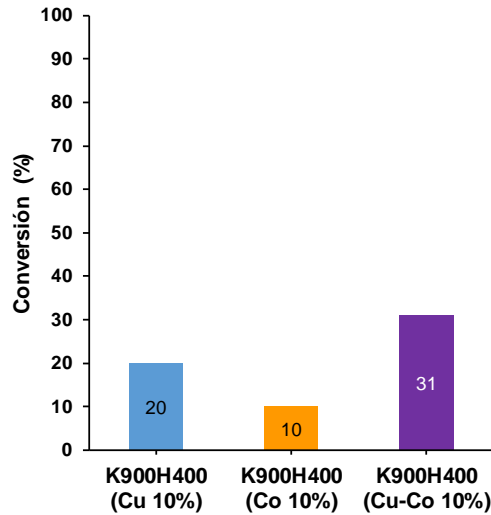


Figura 29. Actividad catalítica de los sólidos K900H400 (Cu 10%), K900H400 (Co 10%) y K900H400 (Cu-Co 10%) Temperatura de calcinación 800°C. Temperatura de reacción: 60°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:2 y 2 h de reacción.

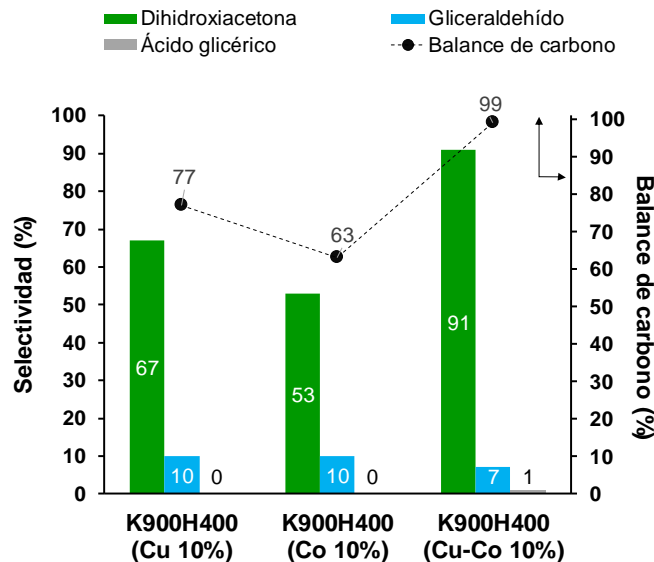


Figura 30. Selectividad de los sólidos K900H400 (Cu 10%), K900H400 (Co 10%) y K900H400 (Cu-Co 10%) a dihidroxiacetona, gliceraldehído y ácido glicérico. Temperatura de calcinación 800°C. Temperatura de reacción: 60°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:2 y 2 h de reacción.

Con la finalidad de identificar los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie, los catalizadores K900H400 (Cu 10%), K900H400 (Co 10%) y K900H400 (Cu-Co 10%) fueron evaluados por Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en condiciones de ultra alto vacío. En el espectro de la Figura 31-a se confirma la presencia de Cu^{2+} con una energía de enlace de 933,8 eV atribuida al nivel $2p_{3/2}$. Los picos adicionales a 941,6 y 944,1 eV corresponden a los picos satélite [56], [90].

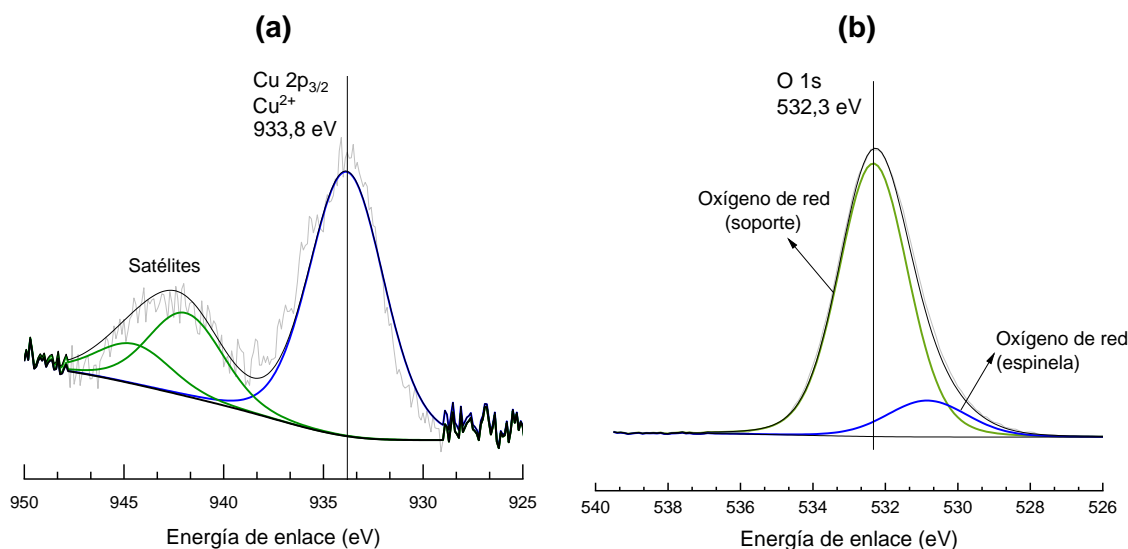


Figura 31. Espectro XPS de los fotoelectrones (a) $2p_{3/2}$ de Cu y (b) $1s$ de O en el sólido K900H400 (Cu 10%).

El espectro del oxígeno (orbital $1s$) en la Figura 31-b del catalizador K900H400 (Cu 10%) revela picos aproximadamente entre 529 eV -530 eV y 531-532 eV que se atribuyen al oxígeno de red presente en CuO y a oxígeno de red en el soporte catalítico. Respecto al catalizador K900H400 (Co 10%) en la Figura 32-a, se observan dos picos principales correspondientes a Co de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. Las señales que se centran en 778,7 eV y 794,0 eV pertenecen a la especie Co^{2+} y los situados a 780.8 eV y 796.0 eV a Co^{3+} indicando la formación de la espinela Co_3O_4 [91]. Como se muestra en la Figura 32-b, el espectro del oxígeno (orbital $1s$) presenta dos picos ubicados entre 531-532 eV y 529-530 eV que fueron asignados a oxígeno de red del soporte y oxígeno de red en la espinela de Co (Co_3O_4) respectivamente [92].

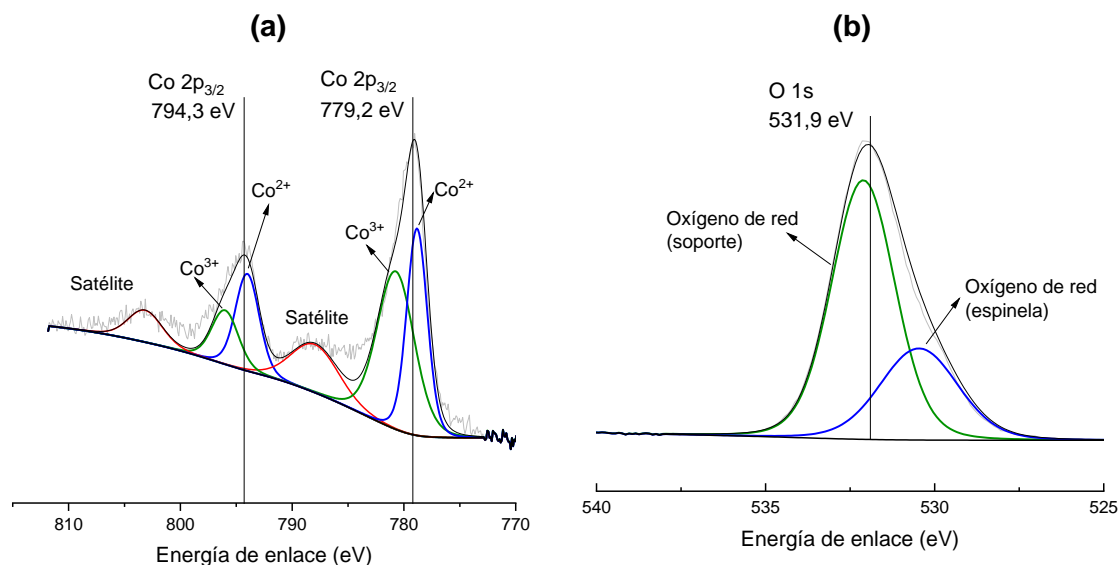


Figura 32. Espectro XPS de los fotoelectrones (a) 2p_{3/2} de Co y (b) 1s de O en el sólido K900H400 (Cu 10%).

Estos resultados muestran la alta afinidad que tiene los metales de cobre y cobalto en la estructura del óxido (ácidos de Lewis) por el oxígeno molecular en superficie, lo cual puede ser un factor determinante en las reacciones de oxidación. En disolución se espera que la descomposición del peróxido en la superficie del óxido metálico contribuya igualmente a la formación de oxígeno molecular adsorbido. Sin embargo, no es posible determinar con certeza si este oxígeno molecular adsorbido participa en la etapa de deshidrogenación del glicerol. Debido a esto, se propone como un trabajo complementario, realizar un estudio computacional que permita un mejor entendimiento del mecanismo de reacción.

También se tomaron los espectros XPS al catalizador K900H400 (Cu-Co 10%) antes y después de reacción Figura 33. Como indica la Figura 33-a, el pico asociado a Cu 2p_{3/2} a 933,3 eV corresponde a Cu²⁺, resultado acorde a lo esperado ya que el cobre en la estructura espinela se encuentra en este estado de oxidación. La relación de áreas entre el Cu²⁺_(pos reacción) / Cu²⁺_(pre reacción) es 0,89 lo que indica posible lixiviación de este metal en el medio de reacción. Es importante mencionar que no se observa la señal de Cu¹⁺, la línea LMM Auger a 567,6 eV que permite comprobar la presencia de este estado de oxidación, no se encuentra. Además, según la literatura la función del peróxido de hidrógeno es regenerar la superficie del catalizador, es decir que el cobre, aunque se podría estar

reduciendo parcialmente a Cu^{1+} durante la reacción, este continuamente se estaría reoxidando por efecto del peróxido para regenerar el sitio activo [56].

En cuanto al cobalto Figura 33-b, la señal de $\text{Co } 2p_{3/2}$ en 780,0 eV se deconvolucionó en dos picos con energías de enlace de 779,5 eV y 781,2 eV que según la literatura [93] fueron asignados a Co^{2+} y Co^{3+} respectivamente. Los picos de $\text{Co } 2p_{1/2}$ en 796,0 eV y 794.7 eV fueron de igual forma asignados a Co^{3+} y Co^{2+} respectivamente. La relación de áreas entre el $\text{Co}_{(\text{pos reacción})} / \text{Co}_{(\text{pre reacción})}$ es 0,80, también sugiere lixiviación de Co en el medio de reacción. En una sección posterior se harán análisis mediante Espectroscopía de Absorción Atómica con el fin de evaluar la cantidad de Cu y Co lixiviada y varios ciclos de reacción para determinar la estabilidad del catalizador.

El espectro del oxígeno (línea O 1s) se resolvió en dos picos que corresponden a oxígeno de la red de la espinela Cu-Co a 529,4 eV que tiene menor intensidad que la señal a 531,9 eV asignada a oxígeno de red perteneciente a los óxidos de silicio y aluminio en la superficie de la metacaolinita (soporte) Figura 33-c. En una publicación reciente se utilizó una espinela CuCo_2O_4 como catalizador másico, los autores plantearon que la señal a 531,9 eV también puede ser atribuida a grupos hidroxilos adsorbidos en la superficie [93]. No obstante, teniendo en cuenta que la descomposición del peróxido ocurre en la superficie de la espinela, la contribución de los hidroxilos en la intensidad de la señal se espera que sea menor que los oxígenos de red de la metacaolinita.

Por otra parte, la baja intensidad de los oxígenos de red en la espinela no permite observar una diferencia marcada entre el espectro del catalizador fresco y después de reacción. Sin embargo, analizando las áreas de estas señales, es posible evidenciar una leve disminución en la cantidad de oxígeno de red en la espinela en superficie después de reacción. Para el catalizador fresco el porcentaje de oxígeno de red del catalizador fresco es de 8.43 % y después de reacción disminuye a 5.52 %, lo que indica que efectivamente durante la reacción se está lixivando una pequeña cantidad del catalizador.

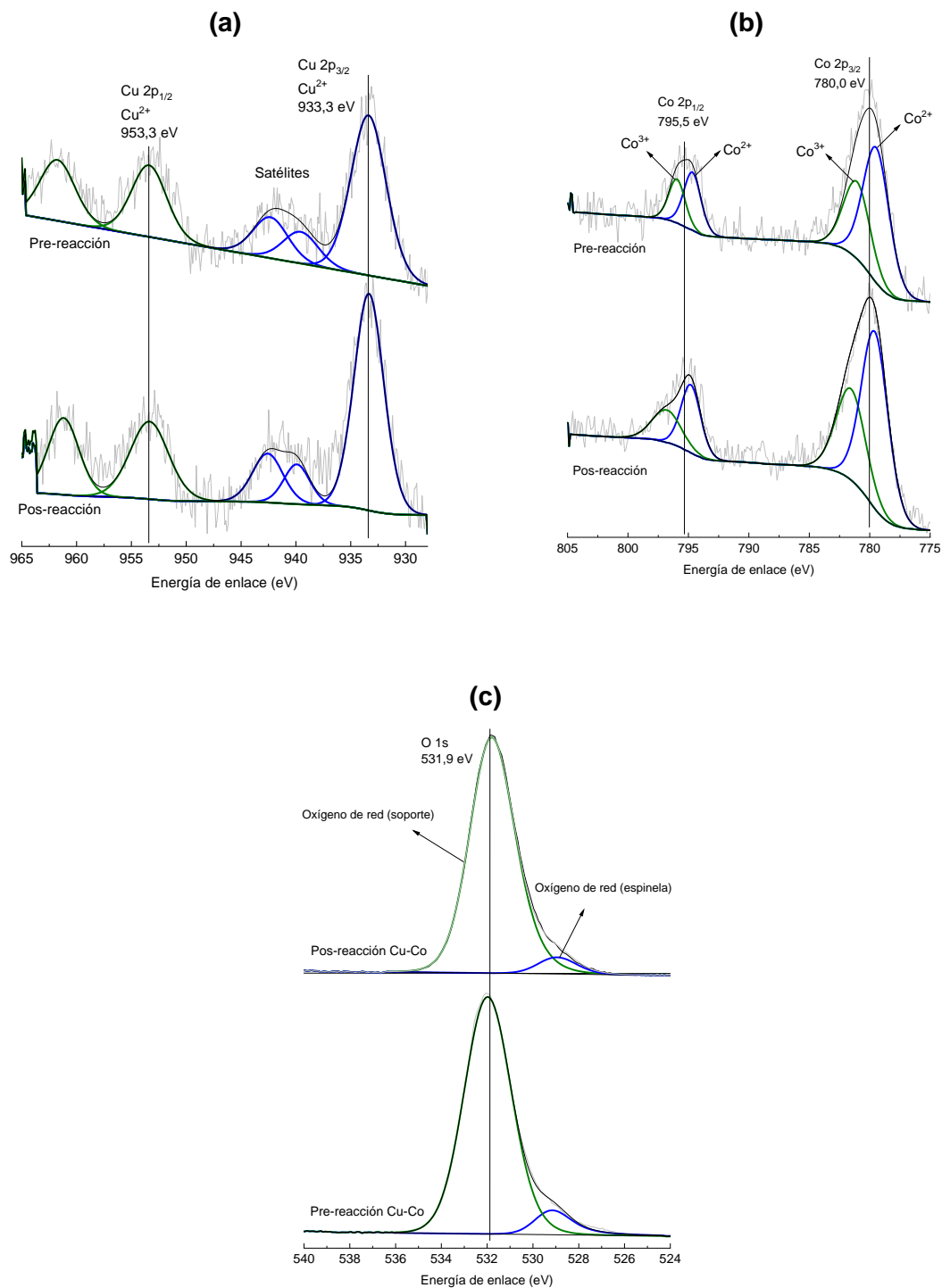
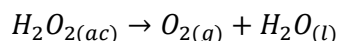


Figura 33. Espectro XPS de los fotoelectrones (a) 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de Cu (b) 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de Co y (c) 1s de O para el catalizador K900H400 (Cu-Co 10%) pre y pos-reacción.

Hasta el momento, los resultados obtenidos con los diferentes parámetros termodinámicos evaluados de temperatura y relación molar glicerol/H₂O₂ han mostrado que los catalizadores son activos y selectivos a bajas temperaturas y tiempos de reacción cortos respecto a la reportado en la literatura. Sin embargo, uno de los parámetros importantes en los catalizadores soportados es el efecto de la carga metálica, la cual para catalizadores que usan fases metálicas económicas como el cobre y el cobalto, se pueden evaluar cargas relativamente altas buscando mejores resultados de actividad.

En ese orden de ideas, se evaluaron cargas de los iones metálicos de 5%, 10%, 15% y 25% p/p en los catalizadores y se evaluaron a 60°C, con la relación molar glicerol/H₂O₂ 1:4 (buscando un exceso de peróxido en el medio de reacción) y durante 2 horas. Los resultados de actividad y selectividad se presentan en la Tabla 8. Se puede observar que los catalizadores con contenidos de 5%, 10% y 15% p/p presentan comportamiento catalítico similar tanto en conversión como en selectividad. Con base en esto, es posible pensar que probablemente es resultado de las propiedades texturales de estos catalizadores. Según los análisis en la Tabla 4 y Figura 22 los sólidos con estas cargas no presentan variaciones significativas entre su área superficial específica y en el tamaño de partícula. El descenso en la conversión con la carga de 25% se puede atribuir al aumento en el tamaño de partícula de la fase activa y al aumento en la velocidad de reacción de la descomposición del peróxido de hidrógeno que puede catalizarse en presencia de óxidos metálicos, compitiendo con la reacción de oxidación de la molécula de glicerol [88]:



En estos resultados también se puede observar que independientemente de la carga metálica en el catalizador la selectividad no se ve afectada y que siguen siendo catalizadores bastante selectivos a la formación de la dihidroxiacetona, aunque también se forma una cantidad importante de gliceraldehído que es el otro producto de la reacción de deshidrogenación. Esto lleva a concluir también que el grado de oxidación del glicerol con estos catalizadores es muy leve.

Tabla 8. Variación del porcentaje de la fase metálica soportada en el soporte K900H400.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			Balance de carbono
		Dihidroxiacetona	Gliceraldehído	Ácido glicérico	
K900H400 (Cu-Co 5%)	58	81	10	0,4	91,4

K900H400 (Cu-Co 10%)	62	84	8	0,4	92,4
K900H400 (Cu-Co 15%)	58	79	10	0,4	89,4
K900H400 (Cu-Co 25%)	30	79	6	0,4	85,4

*2 horas de reacción, 200 mg de catalizador, 60°C, glicerol:H₂O₂ 1:4.

Acorde a los resultados anteriores, se eligió el sólido K900H400 (Cu-Co 5%) como mejor catalizador teniendo en cuenta su actividad, selectividad y bajo costo (actividad catalítica similar frente a cargas mayores como 10% y 15%). La estabilidad del mejor catalizador fue investigada mediante el análisis de la conversión de una serie de ciclos de reacción realizados a 80°C, relación glicerol:H₂O₂ 1:2 y 4 horas de reacción. En total se realizaron 5 ciclos. Al finalizar el tiempo de reacción de cada ciclo se centrifugó el medio de reacción, se retiró el producto de reacción y posteriormente se adicionaron otros 10 mL de la solución de glicerol sin realizar algún lavado del catalizador. Finalmente, se dispersó el catalizador con un procedimiento mecánico y se pasó al balón de reacción para iniciar el siguiente ciclo. En la Figura 34 se encuentran las conversiones para cada ciclo catalítico, en el primer ciclo se obtiene una conversión de 89%. Sin embargo, un resultado inesperado se encontró en los ciclos posteriores ya que la conversión bajó al 50% pero se mantuvo estable en los demás ciclos.

Como se analizó anteriormente, el descenso en la actividad puede estar relacionado con la lixiviación de los metales de Cu y Co en el catalizador. Por tanto, se cuantificó el contenido de Cu y Co en el medio de reacción para cada ciclo mediante espectroscopía de absorción atómica y los resultados se presentan en la Tabla 9. En general se observa una lixiviación importante en el primer ciclo de reacción lo que explica la disminución en la actividad del catalizador en los demás ciclos debido a una menor cantidad de sitios activos disponibles.

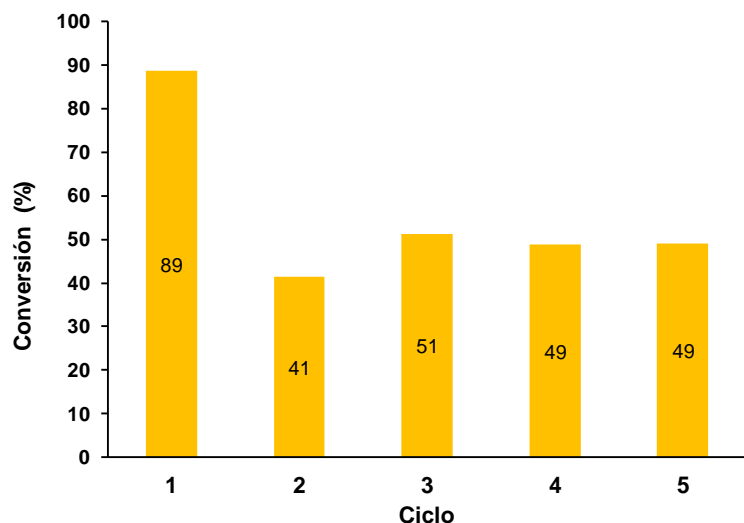


Figura 34. Conversión evaluación de cinco ciclos de reacción con el catalizador K900H400 (Cu-Co 5%), 4 de reacción, glicerol: H₂O₂ 1:2 y 80°C.

A partir del ciclo 2 se siguen observando porcentajes de lixiviación mucho más bajos y constantes. Sin embargo, se debe aclarar que en el proceso de centrifugación y retiro del medio de reacción algo del producto queda en el recipiente y por ende algo de metal lixiviado en el primer ciclo será cuantificado en el segundo y así sucesivamente. Por lo tanto, se puede sugerir que en el primer ciclo de reacción ocurre una lixiviación significativa de la espinela, pero después del primer ciclo el catalizador se estabiliza y por ende su actividad catalítica, indicando que el proceso es mayoritariamente heterogéneo.

Tabla 9. Pérdida de Cu y Co en el sólido K900H400 (Cu-Co 5%) calcinado a 800°C. Temperatura de reacción: 80°C, relación molar glicerol/H₂O₂ 1:2 y 4 h de reacción.

Ciclo	Pérdida de Cu (%)	Pérdida de Co (%)	Pérdida total (%)
1	11.2	3.7	14.9
2	3.5	1.9	5.4
3	1.7	4.1	5.8
4	1.4	4.8	6.2
5	1.3	5.0	6.3

En cuanto a la selectividad, en todos los ciclos de reacción la selectividad a dihidroxiacetona es elevada respecto a otros productos de reacción Figura 35.

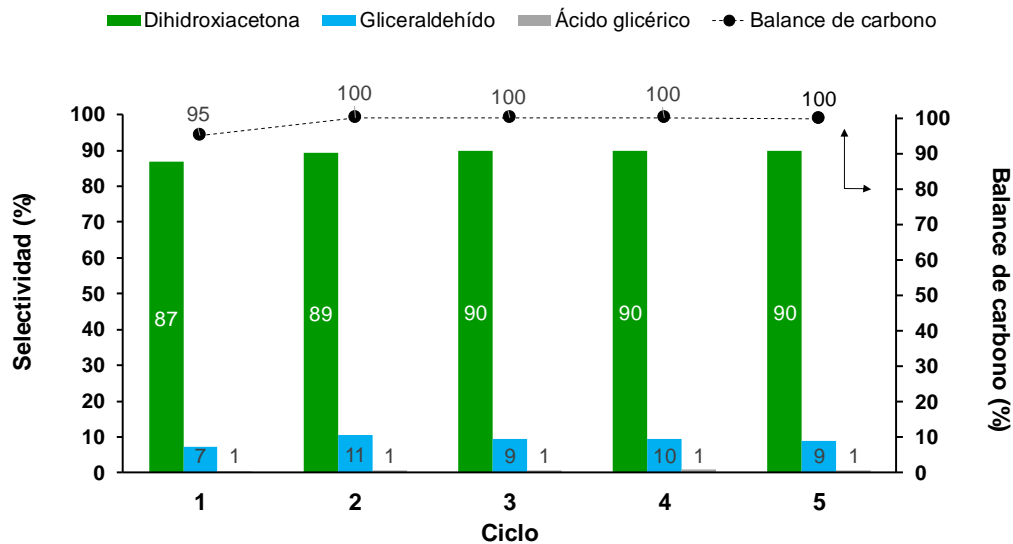


Figura 35. Selectividad en la evaluación de cinco ciclos de reacción con el catalizador K900H400 (Cu-Co 5%), 4 de reacción, glicerol: H₂O₂ 1:2 y 80°C.

Estos resultados no llevan a pensar que posiblemente los iones Cu²⁺ y Co²⁺ presentes en la solución de glicerol pueden presentar actividad como catalizadores homogéneos. Con el fin de establecer esto, se hizo una reacción usando como catalizador los iones de Cu²⁺ y Co²⁺ en disolución (la proporción equivalente al 5% de fase metálica del catalizador). Los resultados de la Tabla 10 indican que estos iones son activos para esta reacción, posiblemente por medio de una reacción tipo Fenton de los iones metálicos con el peróxido. Esto implica que, aunque los sistemas heterogéneos siempre presentarán la ventaja de ser removidos con mayor facilidad que los catalizadores homogéneos, es claro que hay un efecto de lixiviación de la fase metálica que requiere de un estudio más preciso para determinar las causas y poder evitarlo, con el fin de garantizar que el proceso catalítico sea completamente heterogéneo.

Tabla 10. Resultados oxidación de glicerol catalizado homogéneamente. 80°C, glicerol:H₂O₂ 1:2 y 4 h de reacción.

Conversión (%)	Selectividad (%)			Balance de carbono (%)
	Dihidroxiacetona	Gliceraldehído	Ácido glicérico	
100	80	8	0	88

Finalmente, un aspecto importante en la oxidación de glicerol para un proceso de reacción económicamente viable es el uso del glicerol crudo, que contiene impurezas propias del proceso de producción de biodiésel. Encontrar catalizadores activos y estables que puedan catalizar la reacción en glicerol crudo es un gran paso en la aplicación de estos catalizadores a nivel industrial. Sin embargo, este aspecto se ha investigado escasamente y solo hay algunos informes en la literatura científica [94]–[96]. Evitar el previo proceso de purificación de glicerol crudo y hacer su transformación directamente para producir compuestos valiosos es una forma prometedora de hacer que la producción de biodiésel sea más viable económicamente. En este sentido, aunque no estaba planteado en los objetivos generales de este trabajo se evaluó el mejor catalizador a las condiciones óptimas de reacción (80°C, glicerol:H₂O₂ 1:2 y 4 h de reacción) en la oxidación de glicerol crudo. El glicerol crudo se obtuvo por medio de una empresa dedicada a la producción de biodiésel en Colombia, en la Tabla 10 se encuentra su composición química.

Tabla 11. Composición química del glicerol crudo.

Glicerol (%)	Agua (%)	pH	Cenizas (%)	Sales (%)	NaOH	Metanol (%)
83,04±0,9	11,41±0,66	0,49±6,63	0,36±4,34	0,36±4,2	No contiene	<0,02

A partir del glicerol crudo se preparó una disolución de concentración 0,5 m y se analizó por HPLC empleando el detector de índice de refracción Figura 36. Se descartó la elución de impurezas a los tiempos de retención de los productos deseados, por lo que el proceso de detección y cuantificación se pudo realizar exitosamente. La reacción se hizo siguiendo el mismo procedimiento de casos anteriores.

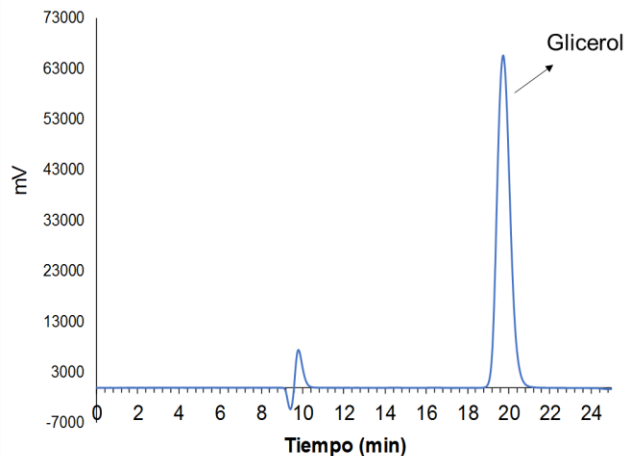


Figura 36. Cromatograma (detector índice de refracción) del glicerol crudo.

En cuanto a la actividad y selectividad se esperaba obtener menor conversión y selectividad a dihidroxiacetona debido a las impurezas presentes, Tabla 11. Sin embargo, el desempeño catalítico del catalizador a las condiciones de reacción especificadas es sobresaliente teniendo en cuenta que el contenido de cenizas, sales y metanol no inhiben la reacción.

Tabla 12. Resultados oxidación catalítica de glicerol crudo. 200 mg K900H400 (Cu-Co 5%), 80C, glicerol:H₂O₂ 1:2 y 4 h de reacción.

Conversión (%)	Selectividad (%)			Balance de carbono (%)
	Dihidroxiacetona	Gliceraldehído	Ácido glicérico	
96	92	7	0,4	99

Este resultado es fundamental, ya que indica que la aplicación a nivel industrial de este tipo de catalizadores es viable.

3.3 Conclusiones

El análisis estructural permitió identificar el óxido mixto CuCo₂O₄ como fase activa en los sólidos preparados. Se descartó la presencia de fases segregadas de CuO y Co₃O₄ debido

a que los perfiles de difracción revelan la sustitución isomórfica de Cu^{2+} por Co^{2+} en las posiciones tetraédricas. Mediante la evaluación catalítica de los sólidos en la oxidación de glicerol puro, se determinó que las condiciones óptimas de reacción son 80°C , relación molar glicerol: H_2O_2 1:2 y 4 horas reacción, lo cual concuerda con estudios de literatura con otro tipo de óxidos (CuO) [56]. Se estableció como temperatura óptima de calcinación 800°C , ya que permite obtener catalizadores más activos, selectivos y estables. Se confirmó el efecto cooperativo entre Cu y Co en la conversión y selectividad.

De otro lado, mediante la variación de la carga de fase metálica se estimó que el mejor catalizador es K900H400 (Cu-Co 5%), se estudió su estabilidad mediante cinco ciclos de reacción encontrando que el catalizar sufre un grado de lixiviación que conlleva a una disminución importante en la actividad, pero después del segundo ciclo muestra un grado de estabilidad que permite sugerir un proceso mayoritariamente heterogéneo. Finalmente, se evaluó el mejor catalizador en la oxidación de glicerol crudo encontrando que las impurezas presentes no alteran el desempeño catalítico del sólido.

Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones generales

Los objetivos planteados en el desarrollo de este trabajo se enfocaron en el estudio de catalizadores basados en metales de Cu y Co como fase activa y soportados en un mineral natural modificado para ser usados en la oxidación parcial de glicerol.

El problema se aborda mediante la modificación de mineral natural como la caolinita para la obtención de un soporte con elevada área superficial específica que permita una alta dispersión de fase activa. Mediante la aplicación de diferentes técnicas de caracterización estructural se verificó la exitosa síntesis del soporte. Posteriormente, se prepararon los catalizadores mediante el método de impregnación húmeda, a los cuales se les evaluó su potencial actividad en la oxidación parcial de glicerol. Se optimizaron las condiciones de reacción, se verificó el posible efecto cooperativo entre Cu y Co, se estableció una carga óptima de 5% p/p de fase metálica, se evaluó la estabilidad de este catalizador mediante varios ciclos de reacción y por último se puso a prueba este sólido en la oxidación de glicerol crudo.

En este sentido, teniendo en cuenta los objetivos establecidos, los resultados obtenidos en este trabajo permiten plantear las siguientes conclusiones:

1. El tratamiento térmico y ácido permitió la obtención de un soporte con área superficial específica elevada (metacaolinita dealuminizada). Si bien al incorporar la fase activa (CuCo_2O_4) disminuye del área superficial en los sólidos, estos mantienen propiedades texturales superiores al material de partida (caolinita natural).
2. Mediante las técnicas de caracterización estructural se confirmó la formación de la espinela sustituida CuCo_2O_4 . Se observó el efecto cooperativo entre Cu y Co, mediante el análisis de los óxidos puros (CuO y Co_3O_4) soportados se estableció que la estructura tipo espinela es responsable de la mayor actividad catalítica.
3. Se optimizaron las condiciones de temperatura, tiempo y proporción glicerol: H_2O_2 . Una vez se determinó la carga ideal de fase metálica en el catalizador se evaluó la conversión, selectividad y estabilidad en la oxidación de glicerol puro y crudo.

4. En general, todos los sólidos preparados mostraron actividad catalítica favorable. Sin embargo, aunque los sólidos con cargas de 5%, 10% y 15% presentan desempeños catalíticos similares, K900H400 (Cu-Co 5%) contiene menor contenido de fase activa y buen desempeño catalítico, lo que puede presentar una ventaja en términos económicos en cuanto al uso de estos catalizadores a nivel industrial. Sin embargo, se debe estudiar más a fondo el efecto de la lixiviación de la fase metálica con el fin de evitar la desactivación del catalizador y garantizar que el proceso sea completamente heterogéneo.

4.2 Recomendaciones

Según los resultados presentados y teniendo en cuenta el alcance de este trabajo, se hace necesario en el futuro profundizar en algunos aspectos que permitan un mejor entendimiento de los fenómenos químicos que afectan este tipo de reacciones. En específico se propone trabajar en estos aspectos:

- Realizar estudios computacionales que permitan explicar la alta selectividad hacia dihidroxiacetona.
- Estudiar el mecanismo de oxidación de glicerol sobre la espinela de CuCo_2O_4 .
- Evaluar otro tipo de soportes con diferentes contribuciones de acidez (número y fuerza) para establecer cuál es el efecto de la acidez del soporte teniendo en cuenta algunos reportes en la literatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá por el apoyo económico por medio del proyecto titulado “Valorización catalítica de glicerol crudo generado como residuo en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma” con Código HERMES 41397 y que forma parte de la convocatoria nacional para el apoyo a proyectos de investigación y creación artística de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá 2017-2018.

Los autores también agradecen a los profesores Alejandro Pérez Flórez y Julián Esteban Contreras de la Universidad Pontificia Javeriana por el apoyo con el equipo de Cromatografía Líquida (HPLC) mediante el cual se llevaron a cabo la identificación y cuantificación de los productos de reacción.

Anexos

A. Detección y cuantificación de los productos de reacción

La identificación y cuantificación de los productos de reacción se hizo por Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC), las condiciones se basaron en un estudio de literatura desarrollado por Beltrán-Prieto y colaboradores [97].

Se empleó una columna Shodex SH1821 que permite el análisis de ácidos, aldehídos y alcoholes. Se usó como fase móvil H_2SO_4 3mM a un flujo de 0,5mL/min y temperatura de columna 70°C. Es necesario el uso de detector de índice de refracción para el análisis del glicerol y detector UV (210 nm) para el seguimiento de los productos de reacción.

Bajo estas condiciones cromatográficas se logra la separación de ácido tartrónico, ácido mesoxálico, ácido hidroxipirúvico, ácido glicérico, gliceraldehído y dihidroxiacetona. No obstante, no se logra la separación entre el glicerol y dihidroxiacetona, que tienen el mismo tiempo de retención Figura 35 y 36.

Teniendo en cuenta que el glicerol no absorbe y por lo tanto no presenta señales a la longitud de onda de 210 nm, se puede cuantificar dihidroxiacetona solo con el detector UV. Para la dihidroxiacetona, ácido glicérico y gliceraldehído se construyeron curvas de calibración por estándar externo.

Para la cuantificación de glicerol fue necesario la construcción de dos curvas de calibración de dihidroxiacetona, una con el detector de índice de refracción y otra con el detector UV

a 210 nm. En caso de observar un pico por el detector de índice de refracción al tiempo de retención de glicerol, es posible saber el área correspondiente solo al glicerol mediante la resta del área de dihidroxiacetona, que se puede calcular mediante la interpolación de la concentración obtenida por la curva de calibración por el detector UV en la curva de calibración por el detector de índice de refracción.

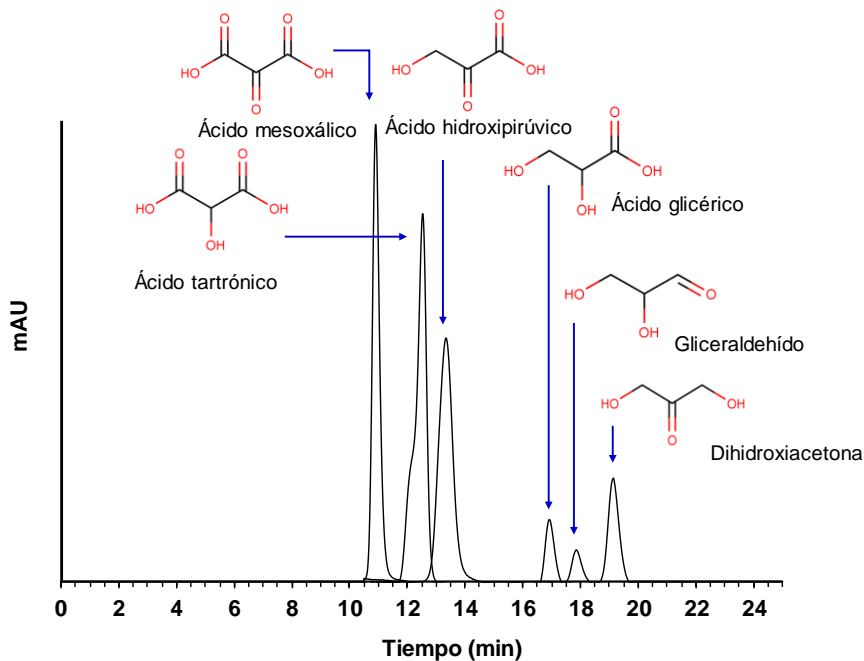


Figura 37. Cromatogramas de los posibles productos de reacción, detector UV a 210 nm.

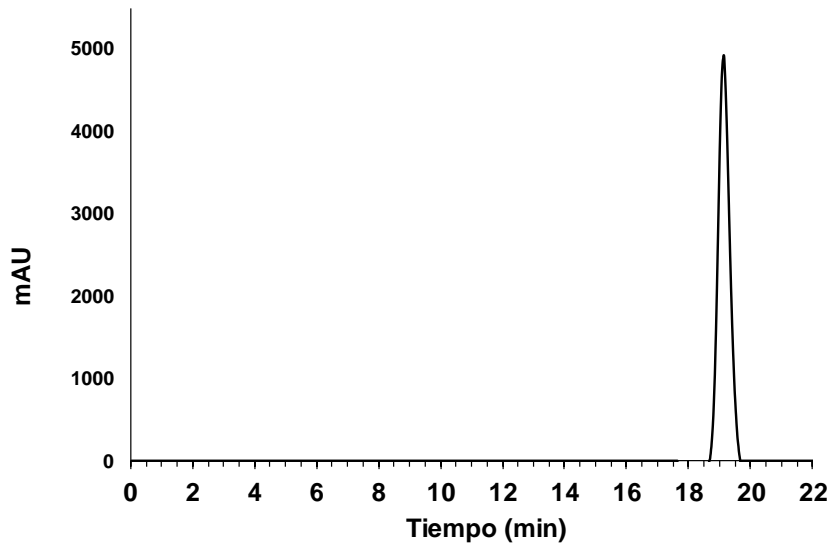


Figura 38. Cromatograma dihidroxiacetona, detector UV a 210 nm.

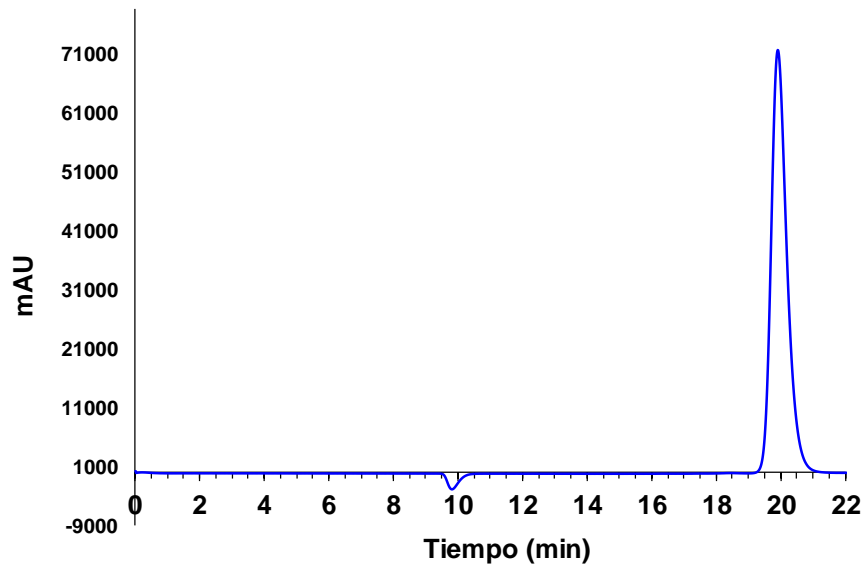
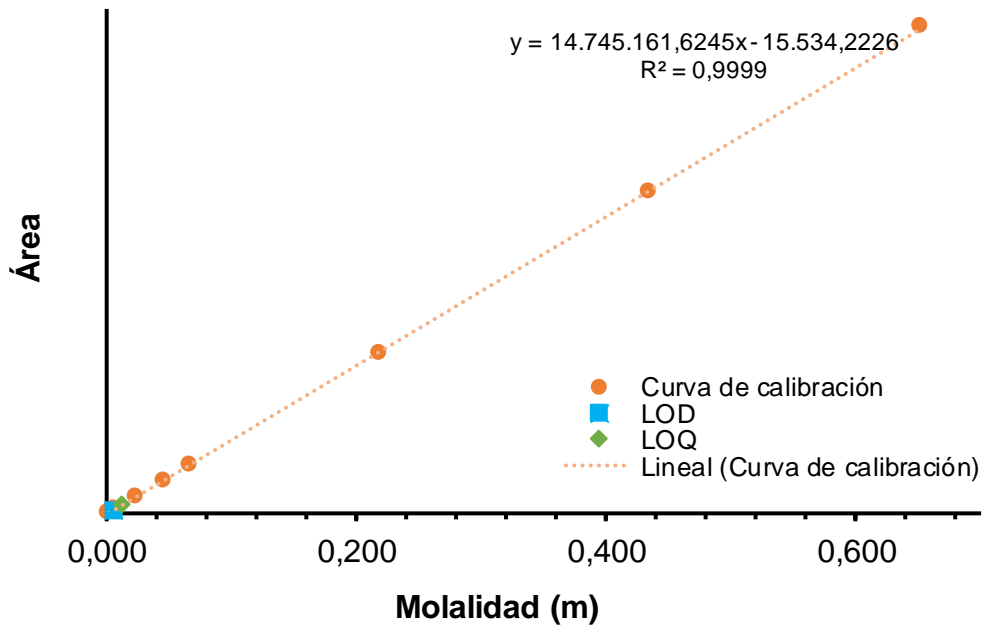
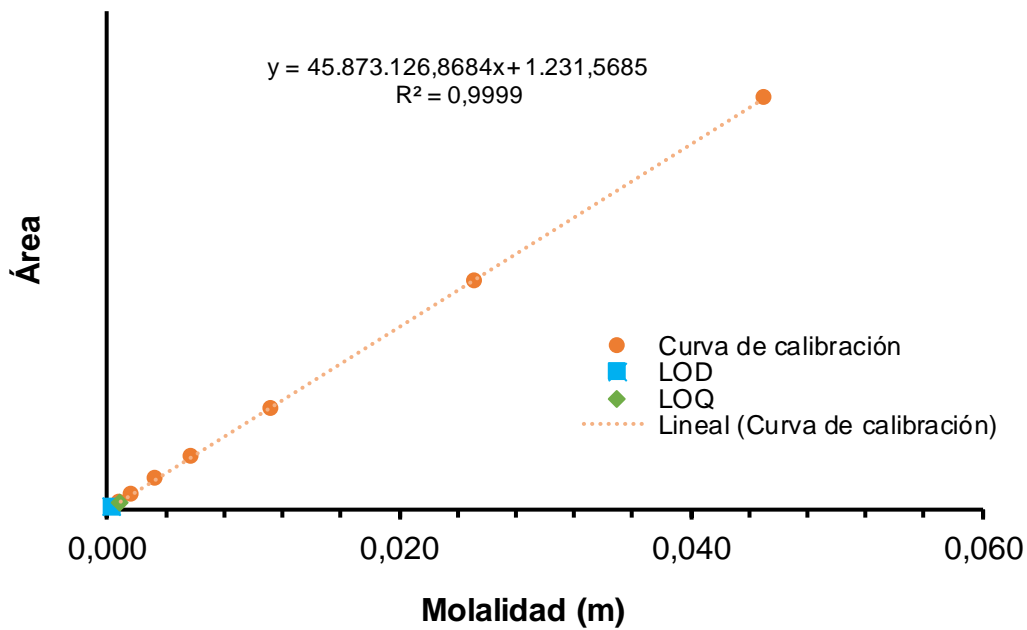


Figura 39. Cromatograma glicerol, detector de Índice de refracción.



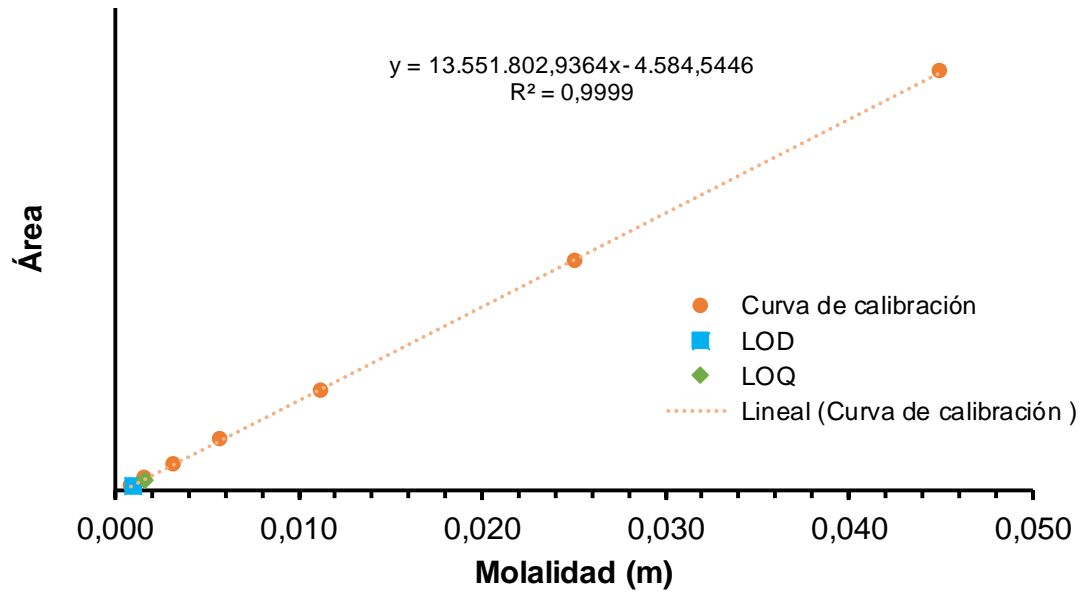
* Límite de detección: $4,75 \times 10^{-3}$ m Límite de cuantificación: $1,09 \times 10^{-2}$ m.

Figura 40. Curva de calibración de glicerol (Detector de índice de refracción).



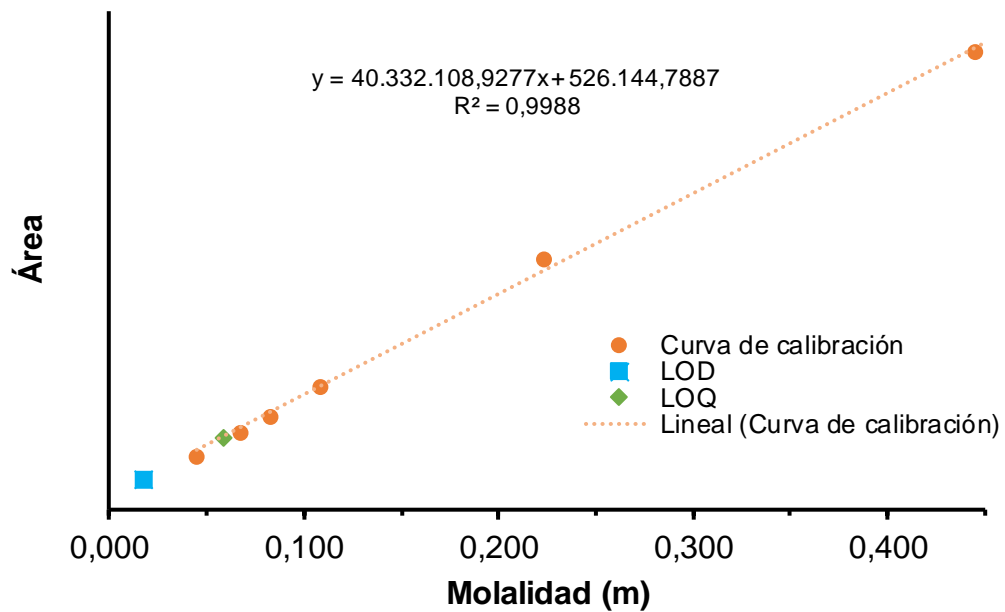
* Límite de detección: $2,60 \times 10^{-4}$ m Límite de cuantificación: $8,6 \times 10^{-4}$ m.

Figura 41. Curva de calibración de dihidroxiacetona a bajas concentraciones (Detector UV 210 nm).



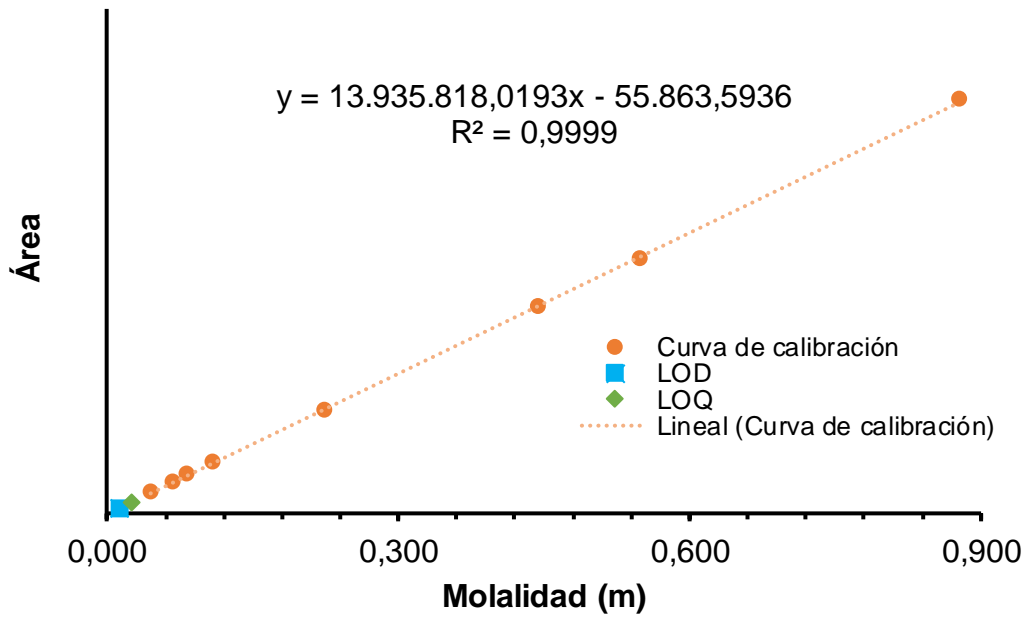
* Límite de detección: $9,70 \times 10^{-4}$ m Límite de cuantificación: $1,66 \times 10^{-3}$ m.

Figura 42. Curva de calibración de dihidroxiacetona a bajas concentraciones (Detector de índice de refracción).



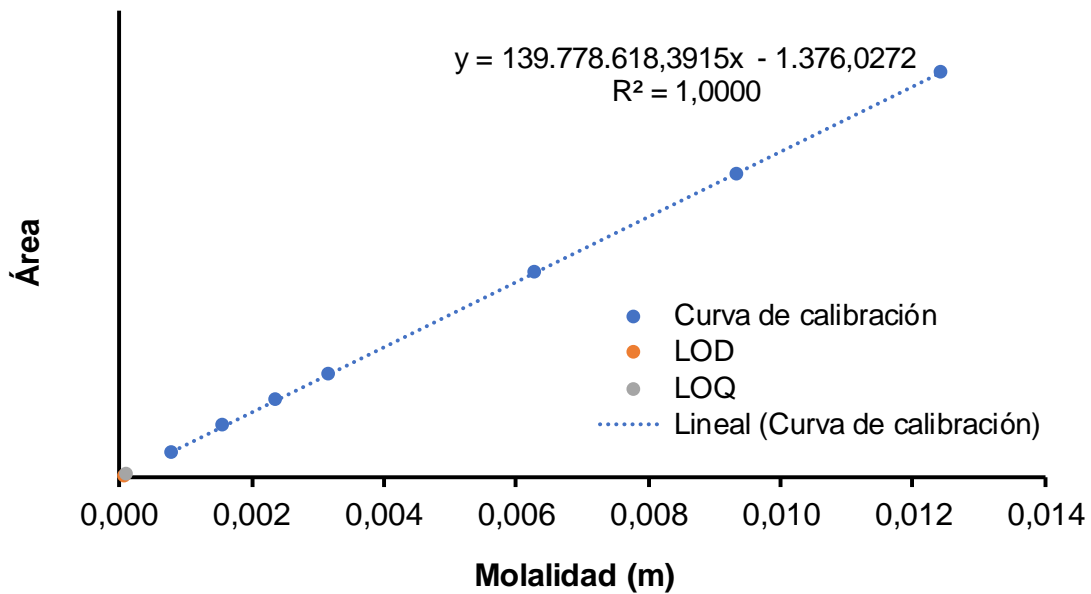
* Límite de detección: $1,75 \times 10^{-2}$ m Límite de cuantificación: $5,83 \times 10^{-2}$ m.

Figura 43. Curva de calibración de dihidroxiacetona a altas concentraciones (Detector UV 210 nm).



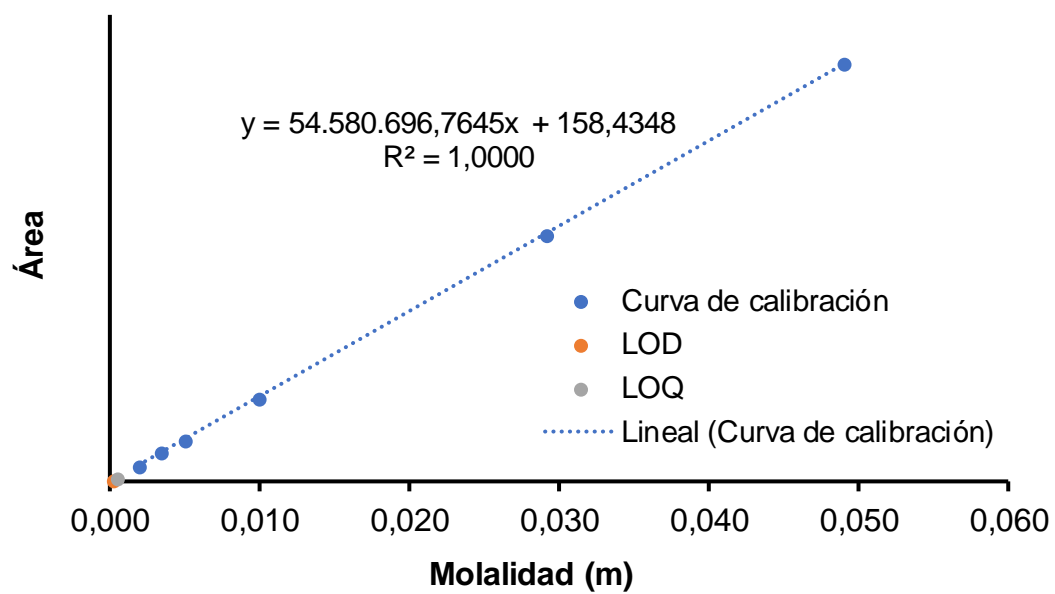
* Límite de detección: $1,29 \times 10^{-2}$ m Límite de cuantificación: $2,46 \times 10^{-2}$ m.

Figura 44. Curva de calibración de dihidroxiacetona a altas concentraciones (Detector de índice de refracción).



* Límite de detección: $6,55 \times 10^{-4}$ m Límite de cuantificación: $9,55 \times 10^{-4}$ m.

Figura 45. Curva de calibración de ácido glicérico (Detector UV 210 nm).



* Límite de detección: $1,35 \times 10^{-4}$ m Límite de cuantificación: $4,51 \times 10^{-4}$ m.

Figura 46. Curva de calibración de gliceraldehído (Detector UV 210 nm).

B. Cuantificación de Cu y Co por medio de espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Antes del análisis de las muestras del medio reacción post reacción previamente filtradas, se construyeron curvas de calibración para cada metal. Las soluciones estandarizadas de los iones metálicos se prepararon teniendo en cuenta el intervalo lineal de cada analito, información que se encuentra en los manuales de diferentes casas de venta de equipos de absorción atómica. Se prepararon disoluciones *stock* de Cu y Co de 100 ppm a partir de los estándares de Cu (Carlo Erba Reagent ® 1000ppm) y Co (Baker Analysed Reagent ® 1000ppm), a partir de las cuales se prepararon los diferentes puntos de la curva. Las mediciones se realizaron en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 300 Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (p/n N0410025) con capacidad para seis lámparas y software Winlab.

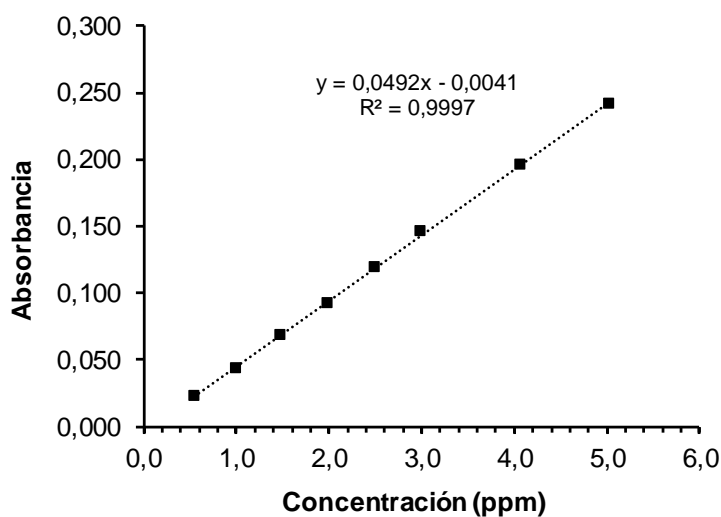


Figura 47. Curva de calibración por estándar externo de Cu (línea principal 324,8 nm)

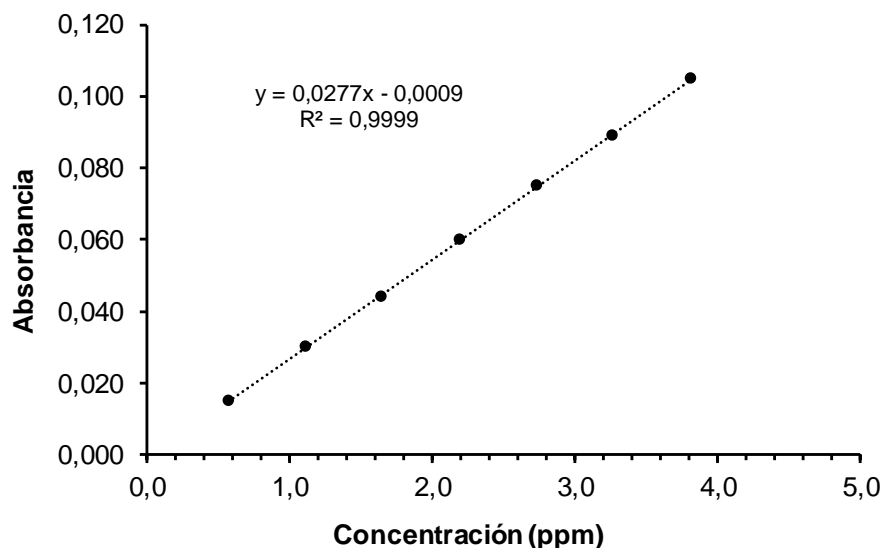
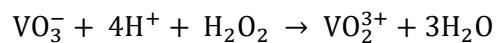


Figura 48. Curva de calibración por estándar externo de Co (línea principal 240,7 nm).

C. Cuantificación espectrofotométrica de H₂O₂

Este método se basa en la reacción de oxidación-reducción entre el peróxido de hidrógeno y el ion vanadato (VO₃⁻) según la siguiente reacción:



En medio ácido el peróxido de hidrógeno reacciona y se da la formación del catión peroxovanadio (VO₂³⁺), que presenta un máximo de absorción en 459 nm.

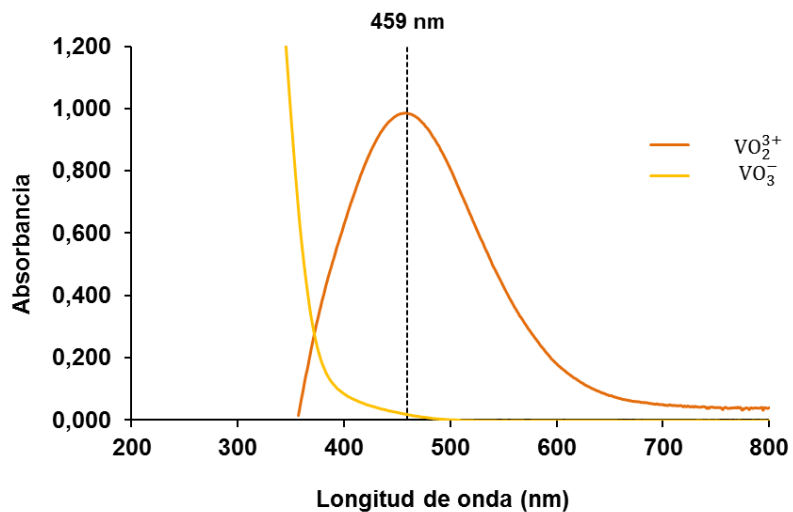


Figura 49. Espectros de absorción en medio ácido de las especies VO_3^- y VO_2^{3+} .

Para construir una curva de calibración adecuada se tomaron 16 puntos con el fin de establecer el intervalo de concentración en el cual hay una relación lineal entre la concentración y absorbancia.

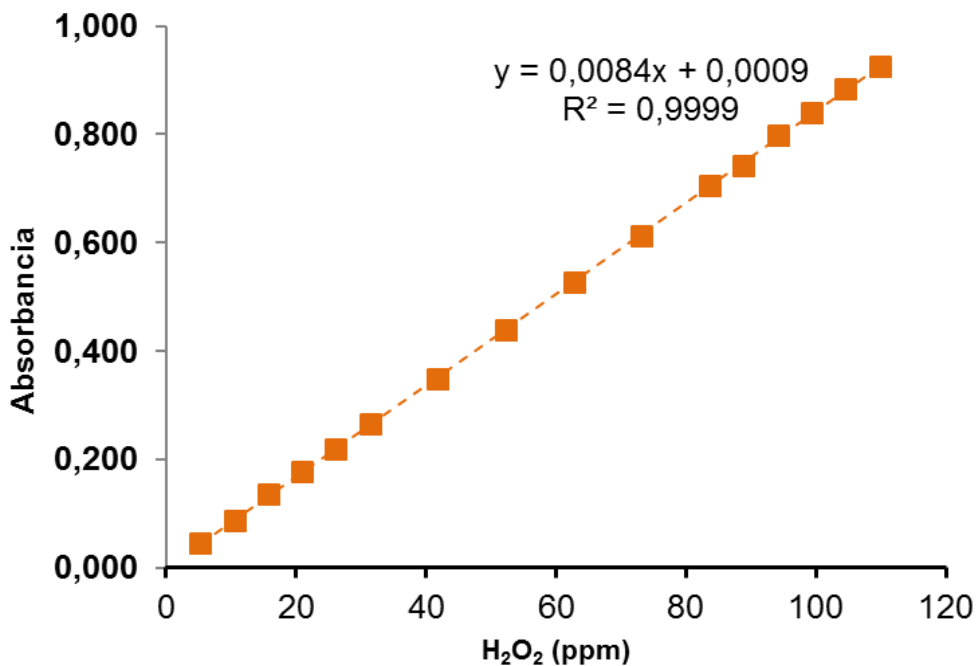


Figura 50. Curva de calibración de peróxido de hidrógeno ($\lambda=459$ nm).

A partir de la curva de calibración anterior se hizo la curva de Ringbom y se determinó el intervalo de concentración en el que hay una relación lineal con la respuesta del equipo.

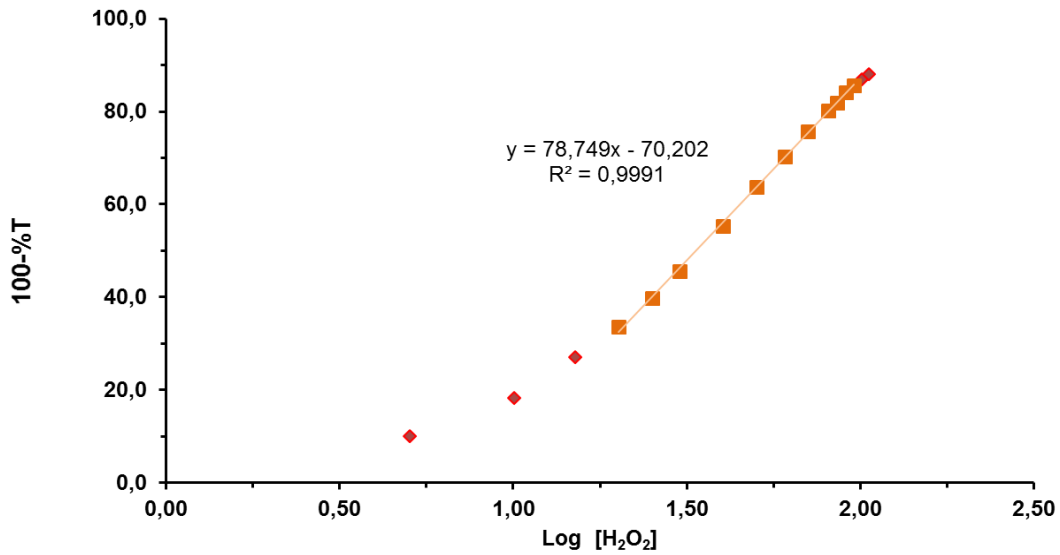


Figura 51. Curva de Ringbom para la cuantificación de peróxido de hidrógeno.

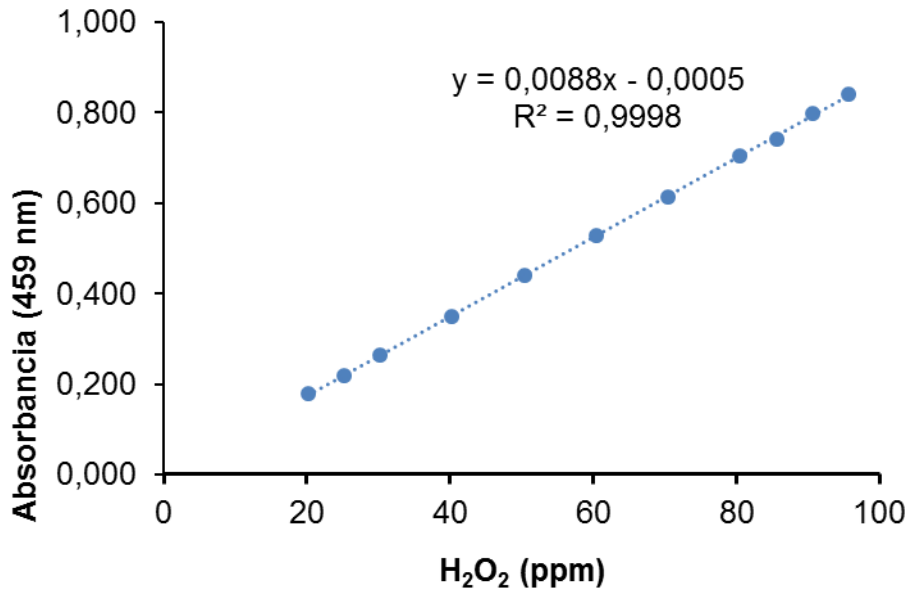


Figura 52. Curva de calibración final de peróxido de hidrógeno ($\lambda=459$ nm).

D. Productos



Septiembre 26 de 2019

Código de trabajo: **DPC-72**

Certificado de ponencia

El Comité Organizador del XI Simposio Colombiano de Catálisis realizado en la Ciudad de Popayán-Cauca entre el 25 al 27 de septiembre de 2019, certifica que el trabajo titulado "Espineia de cobre y cobalto (CuCo_2O_4) soportada sobre metacaolinita dealuminizada para la oxidación catalítica de glicerol." por Laura Paredes, José Carriazo y León Velásquez, se presentó en el evento bajo la modalidad ORAL.

Cordialmente,

Alfonso E. Ramirez S.
Presidente Comité Organizador XI-SiCCat

Universidad del Cauca

<https://unicauca.edu.co/siccat2019/>



23/27

DE SEPTIEMBRE DE 2019

CENTRO DE CONVENCIONES
CASA DE LA MONEDA - POPAYÁN-CAUCA




México
Octubre 2020

A quien corresponda:

Por medio de la presente certificamos que el trabajo "ESPINELA DE COBRE Y COBALTO (CU₂O₄) SOPORTADA SOBRE CAOLINITA MODIFICADA (METACAOLINITA) PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL CRUDO" fue presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis por *Laura Camila Paredes Quevedo, Jose Gregorio Carriazo and León Mauricio Velásquez Márquez* en la modalidad de **presentación oral**.

Agradecemos su entusiasta participación en esta primera edición del CICAT en modalidad virtual realizada del 26 al 28 de octubre de 2020.

Atentamente,


Dr. Sergio Fuentes Moyado
Presidente del comité científico


Dra. Aida Gutierrez Alejandre
Presidenta del comité organizador

Bibliografía

- [1] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, and E. Santacesaria, "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 1, pp. 207–217, 2008.
- [2] OCDE/FAO, "Biocombustibles, Situación del mercado Aspectos relevantes de la proyección," in *OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2017-2026*, Éditions OCDE, Ed. París, 2017, pp. 130–143.
- [3] C. Mota and B. Peres, "Glycerol Utilization," in *Glycerol: A versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*, 1st ed., Springer International Publishing, 2007, pp. 11–19.
- [4] G. Dodekatos, S. Schünemann, and H. Tüysüz, "Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 7, pp. 6301–6333, 2018.
- [5] C. Sci *et al.*, "Oxidation of biorenewable glycerol with molecular oxygen over Cu-containing layered double hydroxide-based catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 111–122, 2011, doi: 10.1039/c0cy00018c.
- [6] X. Deng *et al.*, "Pseudomorphic Generation of Supported Catalysts for Glycerol Oxidation," *ChemCatChem*, vol. 7, pp. 3832–3837, 2015, doi: 10.1002/cctc.201500703.
- [7] J. A. Torres-Luna and J. G. Carriazo, "Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay," *Solid State Sci.*, vol. 88, pp. 29–35, 2019.
- [8] I. E. Sitaras and P. A. Siskos, "The role of primary and secondary air pollutants in atmospheric pollution: Athens urban area as a case study," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 59–69, 2008, doi: 10.1007/s10311-007-0123-0.
- [9] J. Skea, "Environmental issues facing the oil industry," *Energy Policy*, vol. 20, no. 10, pp. 950–958, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0301-4215\(92\)90182-2](https://doi.org/10.1016/0301-4215(92)90182-2).
- [10] "Global CO2 emissions in 2019 – Analysis - IEA." <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019> (accessed Jul. 23, 2020).
- [11] "Energías renovables, puerta de acceso de Colombia a la Ocde." <https://www.elcolombiano.com/negocios/energias-renovables-puerta-de-acceso-de-colombia-a-la-ocde-HA2705382> (accessed Aug. 05, 2020).
- [12] J. Tollefson, "COVID curbed carbon emissions in 2020 — but not by much," *Nature*, vol. 589, pp. 343–undefined, Jan. 2021, doi: <https://doi.org/10.1038/d41586-021->

00090-3.

- [13] S. Pan, A. Roy, Y. Choi, S. Q. Sun, and H. O. Gao, "The air quality and health impacts of projected long-haul truck and rail freight transportation in the United States in 2050," *Environ. Int.*, vol. 130, p. 104922, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.104922.
- [14] P. Yin *et al.*, "Higher Risk of Cardiovascular Disease Associated with Smaller Size-Fractionated Particulate Matter," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 95–101, 2020, doi: 10.1021/acs.estlett.9b00735.
- [15] A. Frontera, L. Cianfanelli, K. Vlachos, G. Landoni, and G. Cremona, "Severe air pollution links to higher mortality in COVID-19 patients: The 'double-hit' hypothesis," *J. Infect.*, vol. 81, no. 2, pp. 255–259, 2020, doi: 10.1016/j.jinf.2020.05.031.
- [16] N. Ali and F. Islam, "The Effects of Air Pollution on COVID-19 Infection and Mortality—A Review on Recent Evidence," *Front. Public Heal.*, vol. 8, no. 2, pp. 1–7, 2020, doi: 10.3389/fpubh.2020.580057.
- [17] G. Dodekatos, S. Schünemann, and H. Tüysüz, "Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 7, pp. 6301–6333, 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01317>.
- [18] J. Van Gerpen, "Biodiesel processing and production," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, pp. 1097–1107, 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
- [19] F. Ya, "Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type," vol. 264, no. August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116817.
- [20] H. Wang, S. Zhang, X. Bi, and R. Clift, "Greenhouse gas emission reduction potential and cost of bioenergy in British Columbia, Canada," *Energy Policy*, vol. 138, no. July 2019, p. 111285, 2021, doi: 10.1016/j.enpol.2020.111285.
- [21] J. Ding, S. Qu, E. Lv, J. Lu, and W. Yi, "Mini review of biodiesel by integrated membrane separation technologies that enhanced esterification/transesterification," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 12, pp. 15614–15633, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03307.
- [22] I. A. Musa, "The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process," *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 21–31, 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.06.007.
- [23] J. Van Gerpen, "Biodiesel processing and production," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, pp. 1097–1107, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>.
- [24] M. Hájek and F. Skopal, "Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 9, pp. 3242–3245, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.094.
- [25] D. T. Johnson and K. A. Taconi, "The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production," *Environ. Prog.*, vol. 26, no. 4, pp. 338–348, 2007, doi: 10.1002/ep.10225.
- [26] H. W. Tan, A. R. A. Aziz, and M. K. Aroua, "Glycerol production and its applications

- as a raw material: A review,” vol. 27, pp. 118–127, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.035.
- [27] S. Hu, X. Luo, C. Wan, and Y. Li, “Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, pp. 5915–5921, 2012, doi: 10.1021/jf3008629.
- [28] J. A. Posada-Duque and C. A. Cardona-Alzate, “Validation of glycerin refining obtained as a by-product of biodiesel production,” *Ing. y Univ.*, vol. 14, no. 1, pp. 9–27, 2010.
- [29] W. Isahak, M. Ismail, M. Yarmo, J. M. Jahim, and J. Salimon, “Purification of crude glycerol from transesterification RBD Palm oil over homogeneous and heterogeneous catalysts for the biolubricant preparation,” *J. Appl. Sci.*, vol. 21, pp. 2590–2595, 2010.
- [30] Y. Xiao, G. Xiao, and A. Varma, “A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 39, pp. 14291–14296, 2013, doi: 10.1021/ie402003u.
- [31] A. A. Abdul Raman, H. W. Tan, and A. Buthiyappan, “Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process,” *Front. Chem.*, vol. 7, Nov. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00774.
- [32] H. Mousavi, M. Rahimi, and M. Mohadesi, “Purification of glycerol using organic solvent extraction in a microreactor,” *Biomass Convers. Biorefinery*, 2020.
- [33] J. E. Delgado and J. J. Salgado, “Perspectivas de los biocombustibles en Colombia Prospects of biofuels in Colombia,” *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 14, no. 27, pp. 13–28, 2015.
- [34] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, “Precios del Biodiésel,” 2020. <https://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-precios-titulo-Biodiesel.htm> (accessed Apr. 26, 2020).
- [35] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, “B12: un aliado para mejorar la calidad del aire en Colombia,” 2020. <https://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-3202.htm> (accessed Apr. 26, 2020).
- [36] Portafolio, “Por baja en mezcla, cierran once plantas de biodiésel,” 2019. <https://www.portafolio.co/negocios/por-baja-en-mezcla-cierran-once-plantas-de-biodiesel-534333> (accessed Apr. 26, 2020).
- [37] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, “Lo que nos dejó el 2020 y lo que promete el 2021.” <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/nota-web-id-3300.htm> (accessed Mar. 08, 2021).
- [38] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, “2019 un año de retos [Editorial-Boletín 206].” <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-3252.htm> (accessed Mar. 08, 2021).
- [39] E. Ali, M. Rahman, S. M. Sarkar, S. Bee, and A. Hamid, “Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–23, 2014.

- [40] C. Y. Ma *et al.*, "Characteristics of Au / HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde," *Catal. Today*, vol. 158, no. 3–4, pp. 246–251, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.03.080.
- [41] P. Sudarsanam, L. Katta, G. Thrimurthulu, and B. M. Reddy, "Vapor phase synthesis of cyclopentanone over nanostructured ceria – zirconia solid solution catalysts," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 5, pp. 1517–1524, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2013.01.018.
- [42] Y. Wang, Y. Xiao, and G. Xiao, "Sustainable value-added C3 chemicals from glycerol transformations: A mini review for heterogeneous catalytic processes," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 7, pp. 1536–1542, 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2019.03.001.
- [43] H. Kimura, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 105, pp. 147–158, 1993.
- [44] H. Kimura and K. Tsuto, "Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 96, pp. 217–228, 1993.
- [45] R. Garcia, M. Besson, and P. Gallezot, "Chemoslective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 127, pp. 165–176, 1995.
- [46] L. Prati and M. Rossi, "Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols," *J. Catal.*, vol. 176, no. 2, pp. 552–560, 1998, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2078>.
- [47] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 1329–1336, 2003, doi: <https://doi.org/10.1039/B212047J>.
- [48] C. Minero, A. Bedini, and V. Maurino, "Environmental Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis," *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 128, pp. 135–143, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.02.014.
- [49] V. Maurino, A. Bedini, M. Minella, F. Rubertelli, E. Pelizzetti, and C. Minero, "Glycerol transformation through photocatalysis: A possible route to value added chemicals," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 184–192, 2008, doi: 10.1515/jaots-2008-0201.
- [50] L. Guo *et al.*, "Photocatalytic glycerol oxidation on AuxCu-CuS@TiO2 plasmonic heterostructures," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 44, pp. 22005–22012, 2018, doi: 10.1039/c8ta02170h.
- [51] T. Jedsukontorn, N. Saito, and M. Hunsom, "Photoinduced glycerol oxidation over plasmonic au and aum (M = Pt, Pd and Bi) nanoparticle-decorated TiO2 photocatalysts," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, pp. 1–25, 2018, doi: 10.3390/nano8040269.
- [52] X. Han *et al.*, "Electrocatalytic Oxidation of Glycerol to Formic Acid by CuCo2O4 Spinel Oxide Nanostructure Catalysts," *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c01498.
- [53] S. Feng, J. Yi, H. Miura, N. Nakatani, M. Hada, and T. Shishido, "Experimental and

Theoretical Investigation of the Role of Bismuth in Promoting the Selective Oxidation of Glycerol over Supported Pt – Bi Catalyst under Mild Conditions,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 10, pp. 6071–6083, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c00974.

- [54] S. Davis, M. Ide, and R. Davis, “Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–268, 2013, doi: 10.1039/c2gc36441g.
- [55] L. Chen, S. Ren, and X. P. Ye, “Glycerol conversion to lactic acid with sodium hydroxide as a homogeneous catalyst in a fed-batch reactor,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 114, no. 1, pp. 93–108, 2015, doi: 10.1007/s11144-014-0786-z.
- [56] P. N. Amaniampong *et al.*, “Unraveling the mechanism of the oxidation of glycerol to dicarboxylic acids over a sonochemically synthesized copper oxide catalyst,” *Green Chem.*, vol. 20, pp. 2730–2741, 2018, doi: 10.1039/c8gc00961a.
- [57] M. Sankar *et al.*, “Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 8, pp. 3890–3938, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00662.
- [58] L. Liu and A. Corma, “Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 10, pp. 4981–5079, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [59] P. Munnik, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong, “Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, 2015, doi: 10.1021/cr500486u.
- [60] A. Villa *et al.*, “Tailoring the selectivity of glycerol oxidation by tuning the acid-base properties of Au catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 1126–1132, Feb. 2015, doi: 10.1039/c4cy01246a.
- [61] C. Xu, Y. Du, C. Li, J. Yang, and G. Yang, “Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 334–343, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.048.
- [62] L. Yang, X. Li, P. Chen, and Z. Hou, “Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution: A short review,” *Chinese J. Catal.*, vol. 40, no. 7, pp. 1020–1034, 2019, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63301-2.
- [63] T. Ntho, J. Aluha, P. Gqogqa, M. Raphulu, and G. Pattrick, “Au/ γ -Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation: The effect of support acidity and gold particle size,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 109, no. 1, pp. 133–148, 2013, doi: 10.1007/s11144-013-0542-9.
- [64] X. Wang, C. Shang, G. Wu, X. Liu, and H. Liu, “Base-Free Selective Oxidation of Glycerol over LDH Hosted Transition Metal Complexes Using 3 % H₂O₂ as Oxidant,” 2016, doi: 10.3390/catal6070101.
- [65] A. M. Carrillo and J. G. Carriazo, “Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 443–452, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.027.

- [66] A. Pérez, M. Montes, R. Molina, and S. Moreno, "Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol," *Appl. Clay Sci.*, vol. 95, pp. 18–24, 2014, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.029>.
- [67] J. A. Torres-Luna, G. I. Giraldo-Gómez, N. R. Sanabria-González, and J. G. Carriazo, "Catalytic degradation of real-textile azo-dyes in aqueous solutions by using Cu–Co/halloysite," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 137, 2019.
- [68] S. Schünemann, F. Schüth, and H. Tüysüz, "Selective glycerol oxidation over ordered mesoporous copper aluminum oxide catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 23, pp. 5614–5624, 2017, doi: 10.1039/c7cy01451a.
- [69] X. Jin *et al.*, "Oxidation of Glycerol to Dicarboxylic Acids Using Cobalt Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 4576–4583, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00961.
- [70] J. Carriazo, S. Moreno, and R. Molina, "Caracterización estructural y textural de una bentonita Colombiana," *Rev. colomb. quím.*, vol. 36, no. 1, pp. 213–225, 2007.
- [71] M. Caine *et al.*, "The Use of Clays as Sorbents and Catalysts," in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Dordrecht: Springer, 1999, pp. 49–69.
- [72] S. B. C. Pergher, A. Corma, and V. Fornes, "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades," *Quim. Nova*, vol. 22, no. 5, pp. 693–709, Sep. 1999, doi: 10.1590/S0100-40421999000500013.
- [73] P. Komadel, "Structure and Chemical Characteristics of Modified Clays," in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Dordrecht: Springer, 1999, pp. 3–18.
- [74] D. Zhang, C. Zhou, C. Lin, D. Tong, and W. Yu, "Synthesis of clay minerals," *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–11, 2010, doi: 10.1016/j.clay.2010.06.019.
- [75] A. K. Panda, B. G. Mishra, D. K. Mishra, and R. K. Singh, "Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 363, no. 1–3, pp. 98–104, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.022.
- [76] A. K. Chakraborty, "Introduction," in *Phase Transformation of Kaolinite Clay*, Kolkata (India): Springer India, 2014, pp. 3–10.
- [77] Z. Gao, X. Li, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, and S. Asuha, "Microporous and Mesoporous Materials Magnetic modification of acid-activated kaolin : Synthesis , characterization , and adsorptive properties," vol. 202, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.09.029.
- [78] S. R. Manosalva, "Kaolin's characterization and potential in the Boyacá Department," *Ing. Investig. y Desarro.*, vol. 4, no. 1, pp. 48–52, 2007.
- [79] J. A. Dumesic, G. W. Huber, and M. Boudart, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed. Wiley-VCH.
- [80] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998, doi:

10.1016/S0920-5861(98)00050-9.

- [81] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [82] M. E. Awad, A. López-galindo, M. Setti, M. M. El-rahmany, and C. Viseras, "Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine," *Int. J. Pharm.*, vol. 533, no. 1, pp. 34–48, 2017, doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.09.056.
- [83] G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, and A. Kotarba, "The Effect of the Preparation Method of Pd-Doped Cobalt Spinel on the Catalytic Activity in Methane Oxidation Under Lean Fuel Conditions," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 3–5, pp. 333–341, 2017, doi: 10.1007/s11244-016-0620-0.
- [84] Y. Wei, K. W. Nam, K. B. Kim, and G. Chen, "Spectroscopic studies of the structural properties of Ni substituted spinel LiMn_2O_4 ," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 1–2, pp. 29–35, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.10.015.
- [85] A. Alvarez, S. Ivanova, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, "Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co_3O_4 : Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 431–432, pp. 9–17, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.04.006.
- [86] Z. An *et al.*, "Insights into the Multiple Synergies of Supports in the Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone: Layered Double Hydroxide Supported Au," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 21, pp. 12437–12453, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02844.
- [87] M. Valter, E. C. Dos Santos, L. G. M. Pettersson, and A. Hellman, "Selectivity of the first two glycerol dehydrogenation steps determined using scaling relationships," *ACS Catal.*, vol. 11, no. 6, pp. 3487–3497, 2021, doi: 10.1021/acscatal.0c04186.
- [88] J. G. Carriazo, L. F. Bossa-Benavides, and E. Castillo, "Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno," *Quim. Nova*, vol. 35, no. 6, pp. 1101–1106, 2012, doi: 10.1590/S0100-40422012000600006.
- [89] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, and W. C. Paterlini, "Simple and fast spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in photo-Fenton reactions using metavanadate," *Talanta*, vol. 66, pp. 86–91, 2005, doi: 10.1016/j.talanta.2004.10.001.
- [90] D. A. Svintitskiy *et al.*, "In Situ XRD, XPS, TEM, and TPR Study of Highly Active in CO Oxidation CuO Nanopowders," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 28, pp. 14588–14599, Jul. 2013, doi: 10.1021/jp403339r.
- [91] D. Pyke, K. K. Mallick, R. Reynolds, and A. K. Bhattacharya, "Surface and bulk phases in substituted cobalt oxide spinels," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 4, pp. 1095–1098, 1998, doi: 10.1039/a707092f.
- [92] S. Zhang, X. Zhu, C. Zheng, D. Hu, J. Zhang, and X. Gao, "Study on catalytic soot oxidation over spinel type $\text{A}\text{Co}_2\text{O}_4$ (A = Co, Ni, Cu, Zn) catalysts," *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 17, no. 9, pp. 2317–2327, 2017, doi: 10.4209/aaqr.2016.12.0564.

- [93] Y. Wang *et al.*, "Novel CuCo_2O_4 Composite Spinel with a Meso-Macroporous Nanosheet Structure for Sulfate Radical Formation and Benzophenone-4 Degradation: Interface Reaction, Degradation Pathway, and DFT Calculation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 18, pp. 20522–20535, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c03481.
- [94] M. Tao, D. Zhang, X. Deng, X. Li, J. Shi, and X. Wang, "Lewis-acid-promoted catalytic cascade conversion of glycerol to lactic acid by polyoxometalates," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. Scheme 1, pp. 3332–3335, 2016, doi: 10.1039/C5CC10262F.
- [95] S. Gil, M. Marchena, C. María, L. Sánchez-silva, A. Romero, and J. Luís, "General Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials," *Appl. Catal. A*, vol. 450, pp. 189–203, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.10.024.
- [96] F. Dumeignil, "Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction," vol. 482, pp. 245–257, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.06.005.
- [97] J. C. Beltrán-Prieto, J. Pecha, V. Kašpárková, and K. Kolomazník, "Development of an HPLC method for the determination of glycerol oxidation products," *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 36, no. 19, pp. 2758–2773, 2013, doi: 10.1080/10826076.2012.725695.