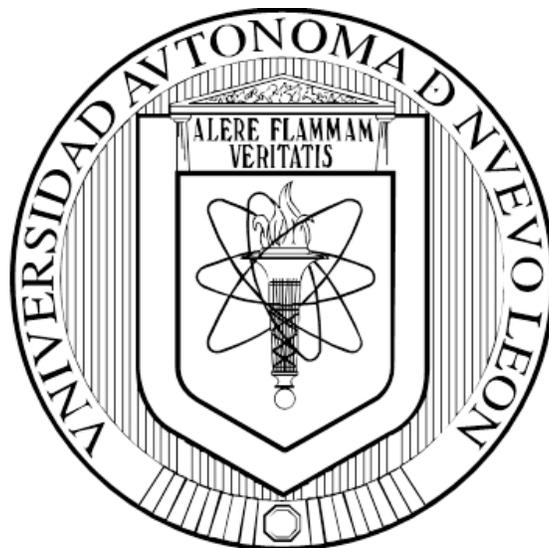


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**CATALIZADORES COMPLEJOS SALEN Co (II), Fe (III) y Cu (II)
SOPORTADOS EN SiO₂, Al₂O₃ Y CARBÓN ACTIVADO, CON
SELECTIVIDAD PARA LA OBTENCIÓN DE CATECOL Y 2,5-
DIFORMILFURANO.**

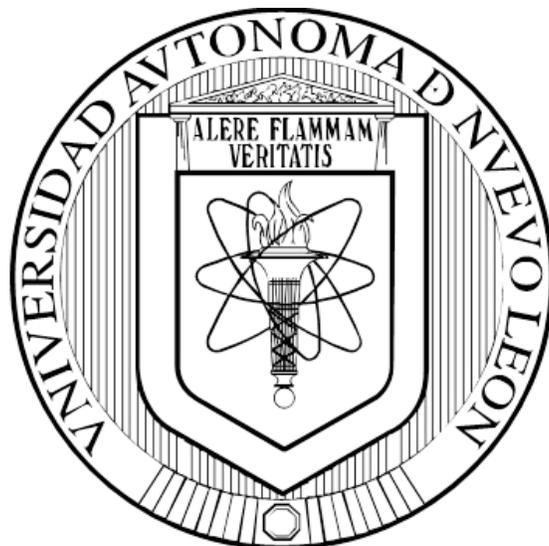
POR

M.C. DANIELA XULÚ MARTÍNEZ VARGAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES**

AGOSTO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**CATALIZADORES COMPLEJOS SALEN Co (II), Fe (III) y Cu (II)
SOPORTADOS EN SiO₂, Al₂O₃ Y CARBÓN ACTIVADO, CON
SELECTIVIDAD PARA LA OBTENCIÓN DE CATECOL Y 2,5-
DIFORMILFURANO.**

POR

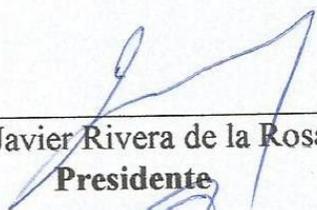
M.C. DANIELA XULÚ MARTÍNEZ VARGAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES**

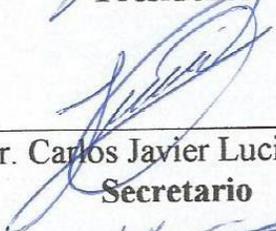
AGOSTO, 2016

CATALIZADORES COMPLEJOS SALEN Co (II), Fe (III) y Cu (II) SOPORTADOS
EN SiO₂, Al₂O₃ Y CARBÓN ACTIVADO, CON SELECTIVIDAD PARA LA
OBTENCIÓN DE CATECOL Y 2,5-DIFORMILFURANO.

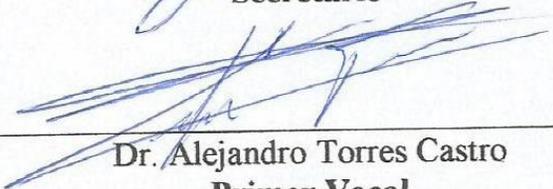
Aprobación de la tesis:



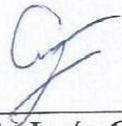
Dr. Javier Rivera de la Rosa
Presidente



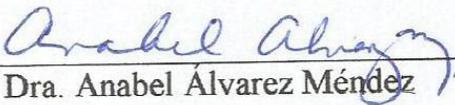
Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Secretario



Dr. Alejandro Torres Castro
Primer Vocal



Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova
Segundo Vocal



Dra. Anabel Álvarez Méndez
Tercer Vocal



Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Daniela Xulú Martínez Vargas

Fecha de Graduación: Agosto, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: CATALIZADORES COMPLEJOS SALEN Co (II), Fe (III) y Cu (II) SOPORTADOS EN SiO₂, Al₂O₃ Y CARBÓN ACTIVADO, CON SELECTIVIDAD PARA LA OBTENCIÓN DE CATECOL Y 2,5-DIFORMILFURANO.

Número de páginas: 152

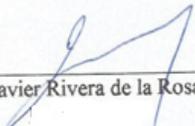
Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con orientación en procesos sustentables.

Área de Estudio: Catálisis heterogénea empleando catalizadores metal-orgánicos; aplicados en la síntesis de compuestos orgánicos de alto valor agregado.

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este trabajo es estudiar la cinética de las reacciones de oxidación de fenol y 5-hidroximetilfurano (HMF) con selectividad hacia productos de alto valor agregado como catecol y 2,5-diformilfurano (DFF) respectivamente; así como también relacionar las propiedades de los catalizadores con su desempeño catalítico. Los catalizadores se sintetizaron por medio de una reacción de condensación entre salicilaldehído y amina para formar el ligando y posteriormente coordinarse con el metal, dando origen al complejo metálico Salen. Los catalizadores se anclaron mediante enlaces covalentes en los diferentes soportes utilizados. La reacción se llevó a cabo en fase líquida en un reactor batch bajo condiciones suaves.

Contribuciones y Conclusiones Se caracterizó ampliamente los catalizadores complejos Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II) soportados. Por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, UV-visible, UV-visible de reflectancia difusa, energía dispersiva de rayos-X, absorción atómica; y por fisisorción de N₂ con la finalidad de conocer sus propiedades y relacionarlas con su desempeño catalítico. Se evaluó la actividad de los catalizadores; empleando un reactor batch bajo condiciones moderadas de operación para las reacciones de oxidación de fenol y HMF, donde se usó como agente oxidante aire y H₂O₂ respectivamente. Se determinó la cinética reacción de la oxidación de fenol, la cual fue selectiva hacia catecol y corresponde a una reacción reversible de primer orden bajo las condiciones de estudio. Para la reacción de oxidación de HMF se encontró que la cantidad de H₂O₂ presente es un factor importante en el porcentaje de conversión y selectividad hacia los productos identificados en los que prevalece el anillo furano.

FIRMA DEL ASESOR:


Dr. Javier Rivera de la Rosa

DEDICATORIA

A mi pequeña pero valiosa familia que me ha brindado su apoyo y comprensión, además de acompañarme en cada paso que he dado en mi desarrollo profesional, siempre con palabras de aliento, creyendo en las decisiones que tomo y refrendándome cada vez su confianza en mí de que lograré cada meta que me proponga.

A mi novio Abraham, que durante este proceso se convirtió en mi esposo, quien ha vivido muy de cerca los altibajos que a veces se presentan y que aunque en ocasiones le fue difícil comprender, me ha escuchado, apoyado y motivado a lograr mis objetivos.

En especial le dedico mi trabajo a mi madre, Adriana Vargas, quien me ha enseñado que no importa la profesión, pues si uno tiene vocación esa habrá sido la mejor elección; que siempre debemos prestar atención en como nuestro trabajo ayuda a los demás, que ser es más importante que tener (lo último se dará) y entre otras enseñanzas, la lección más grande que he aprendido a través de su ejemplo, es que uno puede sobresalir ante cualquier adversidad. Su gusto por el conocimiento me ha inspirado a seguir siempre aprendiendo cosas nuevas y heme aquí con una tesis doctoral terminada.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la vida y a ese ser o fuerza que algunos llamamos Dios, por permitirme ser quien hoy soy y llegar hasta donde hoy me encuentro.

Le agradezco a mi familia por todo su apoyo y cariño, que de muchas maneras me han demostrado a lo largo de este proceso llamado posgrado.

A mi esposo, quién es mi nueva familia, por su comprensión cuando el trabajo se juntaba en casa o en el laboratorio, por hacerme compañía cuando terminaba tarde en la Universidad y cuando tenía que regresar de noche o en fin de semana a muestrear. En especial por levantarme el ánimo en los momentos de crisis y estrés.

Le agradezco a mi asesor el Dr. Javier Rivera de la Rosa, a quién tengo el gusto de conocer desde que cursé la licenciatura en Ingeniería Química, quién con su particular forma de ser ha potencializado mi desarrollo como investigadora y profesionista.

Al Dr. Carlos Lucio, por su apoyo en el proyecto y sus comentarios para la construcción del sistema de reacción.

Al Dr. Carlos D. Garcia, por permitirme realizar una estancia de investigación en el Laboratorio de Química Microanalítica en la Universidad de Texas en San Antonio, por sus atenciones y su gran disposición para colaborar en este proyecto. A los compañeros de laboratorio que tuve el gusto de conocer: Samir, Beth, Tomás, Eric siempre dispuestos a orientarme en el laboratorio y en especial a mi amiga Saba por su colaboración y ánimo.

A la Dra. Araceli Hernández y Dra. Laura Hinojosa por permitirme el uso de las instalaciones del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM), al Dr. Jorge Guzmán por su ayuda para el desarrollo del método de HPLC y a la Dra. Mine Villanueva por su orientación con el uso del equipo. A los compañeros con los que conviví en el laboratorio LAFEAM por sus pláticas y en especial a Jacinto por su ayuda cada vez que se presentaba algún contratiempo.

A la Dra. Diana Bustos por su apoyo con los requerimientos y requisiciones en el Laboratorio de Ingeniería Química I (LIQI) y a mis compañeros de grupo y amigos los ahora doctores Carolina, Gloria, Ladislao y Lina; además de los últimos en integrarse Francisco y Verónica. A los estudiantes de servicio social, Casandra y Aldo, por su apoyo durante mi último semestre en el laboratorio.

A mi comité tutorial la Dra. Anabel Álvarez, Dr. Felipe Cerino, Dr. Carlos Lucio y a los revisores externos el Dr. Alejandro Torres y la Dra. Selene Sepúlveda; por sus comentarios y observaciones que enriquecieron este trabajo y le dieron una mejor forma.

A mis compañeros de generación Adriana, Adrián y Fabián por sus pláticas y consejos, puesto que a pesar de la distancia debido a las diferentes estancias que realizamos siempre mantuvimos la comunicación.

A mis maestros y compañeros del posgrado que de una u otra manera participaron en este proyecto.

A Karina Navarro, secretaria de la subdirección de posgrado, quien muy amablemente siempre me auxilió en todos los trámites.

Y por último y no menos importante a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por la beca de colegiatura otorgada, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de manutención, así como también a Fundación UANL por su apoyo, el cual me permitió la difusión de mi trabajo en un congreso internacional.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
TABLA DE CONTENIDO.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
UNIDADES DE MEDIDA.....	xiii
NOMENCLATURA.....	xiv
CAPÍTULO 1.....	16
INTRODUCCIÓN.....	16
1.1.. Producción de químicos y polímeros basados en biomasa	16
1.1.1 Oxidación selectiva de fenol a catecol	19
1.1.2 Oxidación selectiva de HMF a 2,5-diformilfurano (DFF)	20
1.2.. Catálisis	21
1.2.1 Catálisis homogénea.....	23
1.2.2 Catálisis heterogénea.....	24
1.2.3 Catálisis enzimática.....	25
1.2.4 Ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea	27
1.3.. Catalizador	29
1.3.1 Propiedades deseables de un catalizador.....	30
1.3.2 Factores importantes en el diseño de un catalizador	32
1.4.. Sitio activo	33
1.5.. Agente oxidante	34
1.6.. Complejos Salen metálicos	34
1.6.1. Síntesis de complejos Salen metálicos	36
1.6.2. Técnicas de caracterización para complejos Salen metálicos soportados y/o sin soportar.	36
1.7.. Cinética química.....	43
1.8.. Modelo cinético.....	46
1.9.. Mecanismo de reacción.....	46
CAPÍTULO 2.....	47
ANTECEDENTES.....	47

CAPÍTULO 3.....	61
HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA.....	61
3.1.. Hipótesis.....	61
3.2.. Objetivos.....	62
3.2.1 Objetivos específicos.....	62
3.3.. Aportación científica.....	63
CAPÍTULO 4.....	64
MATERIALES Y MÉTODOS.....	64
4.1.. Síntesis del catalizador complejo metálico tipo Salen.....	64
4.2.. Síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15.....	67
4.3.. Caracterización.....	68
4.3.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	69
4.3.2. Espectroscopia UV-Visible.....	69
4.3.3. Espectroscopia DR-UV-vis.....	70
4.3.4. Difracción de rayos-X (DRX).....	70
4.3.5. Análisis elemental.....	71
4.3.5.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos- X (EDX).....	71
4.3.5.2 Espectroscopia de absorción atómica (AA).....	71
4.3.6. Fisorción de nitrógeno.....	73
4.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)..	73
4.4.. Métodos analíticos para el seguimiento de las reacciones de oxidación.....	74
4.4.1. Seguimiento de la reacción de oxidación de fenol por la técnica de Cromatografía electrocinética micelar (MEKC).....	74
4.4.2. Seguimiento de la reacción de oxidación de HMF por la técnica de Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).....	76
4.5.. Evaluación de la actividad de los catalizadores complejos Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II).....	77
4.5.1. Condiciones de operación de las pruebas de actividad.....	78
4.5.1.1 Oxidación de fenol.....	78
4.5.1.2 Oxidación de HMF.....	79
4.5.2. Obtención de parámetros cinéticos y ajuste de modelos cinéticos a partir de los datos experimentales.....	81
4.5.2.1 Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de la oxidación de fenol.....	81
4.5.1.3 Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de la oxidación de HMF.....	81
4.6.. Disposición de residuos.....	82
CAPÍTULO 5.....	83
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	83
5.1.. Caracterización.....	83

5.1.1	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)....	84
5.1.2	Espectroscopia de UV-visible (UV-vis).....	87
5.1.3	Espectroscopia de UV-visible por reflectancia difusa (DR-UV-vis)...	91
5.1.4	Difracción de rayos-X (DRX).....	94
5.1.5	Análisis elemental.....	95
5.1.6	Fisorción de N ₂	98
5.1.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	102
5.2..	Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores complejos Salen de Co (II), Cu (II) y Fe (III) soportados.	105
5.2.1	Oxidación catalítica de fenol.....	105
5.2.1.1	Efecto de H ₂ O ₂ en la oxidación de fenol con Co Salen/SiO ₂ y Co Salen/SBA-15.....	108
5.2.1.2	Efecto del soporte en la oxidación de fenol	109
5.2.1.4	Efecto del pH.....	113
5.2.1.5	Efecto de la concentración inicial de fenol con el catalizador Co Salen/SBA-15.....	115
5.2.1.6	Estudio cinético de la oxidación de fenol con aire en medio acuoso usando como catalizador Co Salen/SBA-15	117
5.2.2	Oxidación catalítica de HMF.....	123
5.2.2.1	Efecto de la presencia de H ₂ O ₂	124
5.2.2.2	Efecto del metal de transición utilizado en el catalizador complejo metálico.....	126
5.2.2.3	Efecto de la cantidad de H ₂ O ₂	128
5.2.2.4	Efecto de la temperatura.....	130
5.2.2.5	Estudio cinético de la oxidación de HMF con H ₂ O ₂ en medio acuoso usando como catalizador Cu Salen/SBA-15	131
CAPÍTULO 6.....		142
CONCLUSIONES.....		142
CAPÍTULO 7.....		145
RECOMENDACIONES.....		145
CAPÍTULO 8.....		147
REFERENCIAS.....		147

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea.....	28
Tabla 2. Antecedentes de la reacción de oxidación de fenol.....	50
Tabla 3. Antecedentes de la reacción de oxidación de HMF.....	55
Tabla 4. Contenido metálico, obtenido por AA.....	97
Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes.....	98
Tabla 6. Tabla comparativa de las propiedades texturales del SBA-15 con los diferentes catalizadores complejos Salen metálicos con SBA-15 como soporte.....	102
Tabla 7. Sumario de resultados de actividad con el catalizador Co Salen/SBA-15.....	116
Tabla 8. Parámetros cinéticos.....	121
Tabla 9. Parámetros cinéticos aparentes.....	122
Tabla 10. Porcentaje de selectividad de la reacción de oxidación de HMF con Co Salen/SBA-15 con aire y con H ₂ O ₂	125
Tabla 11. Porcentaje de selectividad a partir de las pruebas de actividad con los diferentes catalizadores metálicos en la oxidación de HMF.....	128
Tabla 12. Porcentajes de selectividad obtenidos con diferentes cantidades de H ₂ O ₂	130
Tabla 13. Porcentajes de selectividad obtenidos de los datos experimentales considerados para el estudio cinético.....	133
Tabla 14. Valores de las constantes cinéticas a partir de ambos ajustes.....	139

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Fig. 1. Ejemplo de cómo ocurre la catálisis homogénea.....	23
Fig. 2. Ejemplo de cómo ocurre la catálisis heterogénea.....	24
Fig. 3. Mecanismo de catálisis enzimática.....	26
Fig. 4. Factores importantes de un catalizador.....	32
Fig. 5. Mecanismo donde se indican los sitios activos.	33
Fig. 6. Ligando Salen.	35
Fig. 7. Complejo Salen metálico.....	35
Fig. 8. Diagrama de instrumento de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.	37
Fig. 9. Diagrama de instrumento de espectroscopia de UV-vis.....	38
Fig. 10. Diagrama del instrumento usado para microscopía electrónica de barrido.....	40
Fig. 11. Diagrama de las partes que conforman el espectrómetro de absorción atómica.....	41
Fig. 12. Clasificación de las isotermas de adsorción/desorción (IUPAC).....	42
Fig. 13. Clasificación de los ciclos de histéresis.....	43
Fig. 14. Gráficos donde la rapidez de reacción está representada por las pendientes indicadas.....	44
Fig. 15. Reacción de oxidación de fenol.....	49
Fig. 16. Reacción de oxidación de HMF.	54
Fig. 17. Diagrama de síntesis del complejo.	65
Fig. 18. Reacciones involucradas en la síntesis del catalizador complejo de Co (II) soportado sobre sílice.....	66
Fig. 19. Diagrama de síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15.	68
Fig. 20. Sistema de reacción para la oxidación de fenol.....	79
Fig. 21. Sistema de reacción para la oxidación de HMF.	80
Fig. 22. Mecanismo propuesto para la reacción de oxidación de HMF.....	82
Fig. 23. Espectros de infrarrojo del complejo Co Salen soportado en SiO ₂ (a), SBA-15 (b), Al ₂ O ₃ (c) y C (d) en líneas verdes; así como sus respectivos soportes puros (líneas negras).....	85
Fig. 24. Espectros de FTIR de los complejos Salen de Co, Cu, y Fe sobre SBA-15.....	86
Fig. 25. Seguimiento de la síntesis por UV-Vis del complejo Co Salen. Las líneas punteadas corresponden al acetato de Co (II) (a), 3-aminopropiltriethoxysilano (APTES) (b) y salicilaldehído (c). Las líneas sólidas corresponden a la mezcla salicilaldehído-APTES (d), salicilaldehído-APTES después de 3 h de agitación (e), muestra tomada después de 3 h de agitación a partir de que se añadió el acetato de cobalto (II) (f) y después de 15 h más en agitación (g).....	88
Fig. 26. Espectros de UV-vis de los complejos Fe Salen (a), Cu Salen (b) y Co Salen (c); donde las líneas punteadas corresponden a una muestra tomada después de 3h de agitación luego de añadir el precursor metálico y las líneas continuas después de 15 h adicionales.....	90

Fig. 27. Espectros de DR-UV-vis del complejo Co Salen soportado (líneas verdes) en SiO ₂ (a), SBA-15 (b), Al ₂ O ₃ (c) y C (d) así como de sus respectivos soportes en líneas negras.	92
Fig. 28. Espectros de DR-UV-vis de los complejos Salen de Fe (a), Cu (b) y Co (c) soportados en SBA-15, así como del soporte puro (d).	93
Fig. 29. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores (líneas verdes) Co Salen/SiO ₂ (a), Co Salen/SBA-15 (b), Co Salen/Al ₂ O ₃ (c) y Co Salen/C (d) así como de sus respectivos soportes (líneas negras).	94
Fig. 30. Micrografía (6 μm) del Co Salen/SiO ₂ (a) y (5 μm) Co Salen/SBA-15 (b), así como sus respectivos espectros con el complejo Co Salen anclado (verde) y sin el (rojo).	96
Fig. 31. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para SBA-15 y los diferentes catalizadores.	99
Fig. 32. Distribución del tamaño de poro para SBA-15 y los diferentes catalizadores.	100
Fig. 33. Micrografías SEM de SiO ₂ (a) y Co Salen/ SiO ₂ (b).	103
Fig. 34. Micrografías de SEM del soporte SBA-15 a ×35000 (a) y ×250000 (b). Micrografías del catalizador Co Salen/SBA-15 a ×20000 (c) y ×100000 (d).	104
Fig. 35. Efecto de la presencia de H ₂ O ₂ en la oxidación de fenol con el catalizador Co Salen/SiO ₂	108
Fig. 36. Efecto de la presencia de H ₂ O ₂ en la oxidación de fenol con los catalizadores Co Salen/SiO ₂ (a) y Co Salen/SBA-15 (b).	109
Fig. 37. Efecto del soporte usado para el anclaje del complejo en la oxidación de fenol.	110
Fig. 38. Efecto de la temperatura en la conversión de fenol.	112
Fig. 39. Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción inicial v ₀	113
Fig. 40. Efecto del pH en la oxidación catalítica de fenol usando Co Salen/SBA-15 a 50°C.	114
Fig. 41. Efecto de la concentración inicial del sustrato con el catalizador Co Salen/SBA-15.	115
Fig. 42. Reacción de equilibrio para la oxidación de fenol.	117
Fig. 43. Curvas de X _{phe} en función del tiempo para los experimentos a pH = 7 y C _{phe0} = 0.6 mM a 25, 38 y 50°C. Se muestra el ajuste cinético para una cinética de reacción reversible de primer orden hasta los 75 minutos transcurridos.	120
Fig. 44. Efecto de la presencia de H ₂ O ₂ en la oxidación de HMF.	124
Fig. 45. Efecto del metal usado en el catalizador en la oxidación de HMF.	126
Fig. 46. Efecto de la cantidad de H ₂ O ₂ en la oxidación de HMF.	129
Fig. 47. Efecto de la temperatura en la oxidación de HMF.	131
Fig. 48. Gráfico de concentración contra tiempo de la reacción de oxidación de HMF.	132
Fig. 49. Mecanismo propuesto para la oxidación de HMF.	134
Fig. 50. Primer ajuste cinético para las curvas de concentración contra tiempo para HMF y los productos identificados.	137
Fig. 51. Primer ajuste cinético para las curvas de concentración contra tiempo para HMF y los productos identificados.	138
Fig. 52. Mecanismo de reacción para la oxidación de HMF en medio acuoso [87].	139
Fig. 53. Mecanismo de oxidación del HMF por la ruta DFF.	140
Fig. 54. Mecanismo de oxidación del HMF por la ruta HMFCFA.	141

UNIDADES DE MEDIDA

°C	Grados Celsius
K	Kelvin
Å	Angstrom
eV	Electrón volt
keV	Kilo electrón volt
kV	Kilo volt
µg	Microgramos
g	Gramos
g _{cat}	Gramos de catalizador
µL, uL	Microlitros
mL	Mililitro
L	Litro
mmol	Milimoles
t	Tiempo
s	Segundos
min	Minutos
h	Horas
nm	Nanómetros
µm	Micrómetros
cm	Centímetros
kJ	Kilo Joules
Pa	Pascales
MPa	Mega Pascales
psi	Libra-fuerza por pulgada cuadrada

NOMENCLATURA

HMF	5-hidroximetilfurfural
DFP	2,5-diformilfurano
FFCA	Ácido 5-formil-2-furancarboxílico
HMFCA	Ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico
FDCA	Ácido 2,5-furandicarboxílico
SBA-15	Sílice mesoporosa hexagonal, material amorfo Santa Bárbara No. 15
SiO ₂	Sílice comercial
Al ₂ O ₃	Alúmina comercial
C	Carbón activado comercial
Co Salen	Complejo Salen metálico de Co
Cu Salen	Complejo Salen metálico de Cu
Fe Salen	Complejo Salen metálico de Fe
TA	Temperatura ambiente
TEOS	Tetraetil ortosilicato
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
S _{BET}	Área superficial específica por el método BET
D _p	Diámetro de poro promedio
V _p	Volúmen de poro promedio
P/P ₀	Presión relativa
λ	Longitud de onda
E ₀	Potencial del electrodo estándar
v ₀	Velocidad de reacción inicial
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia
MEKC	Cromatografía electrocinética micelar
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
UV-vis	Espectroscopia de UV-visible
DR-UV-vis	Espectroscopia de UV-visible por reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos-X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Espectroscopia dispersiva de rayos-X
AA	Espectroscopia de absorción atómica
E _a	Energía de activación
MCM-41	Sílice mesoporosa hexagonal, material cristalino mobil No. 41
ZSM-5	Zeolita Socony Mobil – 5
PET	Poliéster
RNA	Ácido ribonucleico
EPA	Agencia de Protección Ambiental, EUA
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
HPHZ	Hidracina
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-n-óxido
MeCN	Acetonitrilo

DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformiamida
MIBK	Metil isobutil cetona
MeOH	Metanol
MeCO ₂	Acetona
BIPI	2,2-bipiridina
EDA	Etilendiamina
DMAP	4-dimetilamino piridina
BAEA	Bis (2-aminoetil amina)
TAEA	Tris (2-aminoetil amina)
CS	Carbón sulfonado

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Producción de químicos y polímeros basados en biomasa

La escasez de los recursos fósiles así como la contaminación ambiental por su uso, ha dado lugar a la búsqueda incansable por encontrar fuentes alternativas y sustentables de energía y de materias primas. Recientemente se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar la explotación y utilización de la biomasa, ya que es renovable, abundante y debido a su generalizada distribución [1].

En los últimos años, el interés en el uso de la biomasa como materia prima renovable en la producción de combustibles y productos químicos de valor añadido ha ido en aumento. Sin embargo, cabe resaltar que para la producción de combustibles para el sector de transportación, las fuentes tradicionales pueden ser substituidas por fuentes alternativas libres de carbono; mientras que no se puede hacer lo mismo para la obtención de materias primas, las cuales constan de compuestos químicos que contienen carbono [2].

En la actualidad existe una búsqueda constante de nuevos procesos de síntesis, con la finalidad de encontrar rutas más cortas y sustentables, para la obtención de materias primas necesarias en la producción de los artículos que demanda el modo de vida de la sociedad (acostumbrada a un alto consumo).

Debido a la preocupación por buscar nuevas fuentes de materias primas para la obtención de productos de alto valor agregado, se han desarrollado métodos de síntesis a partir de biomasa. Como es el caso de la obtención de compuestos fenólicos, principalmente fenol (uno de los compuestos más ampliamente usados en la industria como materia prima) mediante la pirólisis de biomasa lignocelulósica. Por otro lado, la celulosa se considera el material más abundante y renovable de biomasa en la Tierra; su utilización ha sido de gran interés no sólo para los académicos sino también para la industria. La razón es que en la actualidad se sabe que la celulosa puede ser hidrolizada en pequeños polisacáridos y monosacáridos como la glucosa, la cual puede ser convertida en sustancias químicas de alto valor agregado como el 5-hidroximetilfurfural (HMF) [1]; que es una molécula muy valiosa y versátil con la cual se pueden generar combustibles líquidos así como compuestos de química fina con alto valor comercial.

Después de los avances que se han logrado conseguir al sustituir fuentes de hidrocarburos por biomasa, el siguiente paso es desarrollar métodos de síntesis más eficientes a partir de fenol y HMF. El uso de biomasa como fuente renovable, además de sus productos derivados; proporcionan una ruta viable para disminuir la fuerte dependencia mundial de los combustibles fósiles [3]. Por lo anterior, es

necesario trabajar en procesos que contribuyan a la generación de conocimientos que permitan poner en operación una biorefinería en un futuro y enfocar los esfuerzos al desarrollo de tecnologías que sirvan de pilar para una amplia gama de aplicaciones en energía y producción de compuestos químicos.

En las diferentes reacciones de síntesis se busca que el producto pueda ser purificado por simple evaporación del solvente, lo cual puede añadir una ventaja para el proceso industrial [4]. Así como también que los sistemas de reacción sean fáciles de reusar (catalizadores y solventes).

La disminución de la actividad de los catalizadores o la dificultad que se presenta al separarlos de la solución de reacción y la lixiviación de las especies activas, representan una necesidad de desarrollo de catalizadores sólidos más eficientes y reciclables [3].

En los últimos años, ha ido creciendo el interés y la preocupación por el medio ambiente, uno de los objetivos principales es la disminución de desechos para reducir el impacto ambiental de los procesos. Por lo que el uso de catalizadores heterogéneos (catalizadores soportados sobre sólidos inorgánicos mediante anclaje covalente) ha resultado ser una ruta atractiva [5-8].

El diseño de nuevos catalizadores eficientes en cuanto a conversión y selectividad, deberán cumplir con las características de ser estables, reusables y que funcionen en un sistema reciclable (usando solventes más amigables con el medio

ambiente o bien un solvente que permita unir varias etapas de reacción); son piezas clave que tendrán un impacto positivo en materia económica y ambiental.

1.1.1 Oxidación selectiva de fenol a catecol

La oxidación selectiva de fenol a catecol es un interés contemporáneo que ha sido fomentado debido a la importancia y utilidad de este compuesto, el cual tiene cabida en casi todas las industrias químicas; incluyendo la farmacéutica, agroquímica, pinturas, materiales fotosensibles, antioxidantes, inhibidores de la polimerización, agentes anticorrosivos, saborizantes, perfumería, etc. Los productos farmacéuticos empleados en el tratamiento del Parkinson e hipertensión, L-dopa y metil L-dopa, son producidos a partir de catecol [9]. Por lo anterior es considerado un intermediario de alto valor agregado.

La producción de catecol a partir de fenol ampliamente utilizada a nivel mundial consta de 2 pasos: (i) orto-formilación de fenol seguido de una posterior oxidación y (ii) oxidación de los fenoles a orto-quinonas y una reducción de estas a catecol [10]. También se ha reportado la producción de catecol junto con hidroquinona por hidroxilación directa de fenol con peróxidos [9]. En este trabajo se pretende incrementar la selectividad hacia catecol, llevando a cabo la reacción bajo condiciones moderadas de operación sin el uso de promotores.

1.1.2 Oxidación selectiva de HMF a 2,5-diformilfurano (DFF)

En la actualidad es bien conocido que el HMF puede ser obtenido mediante un proceso relativamente fácil usando como materia prima, la biomasa. Éste compuesto se produce a partir de la deshidratación consecutiva de hexosas, como por ejemplo fructosa y glucosa. El HMF es un compuesto que se considera una plataforma para la obtención de un gran número de compuestos químicos de alto valor comercial; y entonces es considerado como un potencial reemplazo para una amplia cantidad de compuestos producidos a partir de materias primas de origen fósil [11], razón por la cual durante la última década ha sido centro de atención.

Algunos compuestos derivados de la oxidación de HMF, pese a que han sido reconocidos como compuestos químicos de alto valor agregado, no han sido muy estudiados hasta el momento, entre ellos el DFF y el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA). El DFF es un material cristalino estable que puede ser empleado en la producción de polímeros bases de Schiff, como monómero para poliacetilación, fungicidas, resinas urea-furano renovables, polímeros conductores, etc. Además de ser intermediario para la producción de FDCA, conocido como una alternativa prometedora para reemplazar el ácido tereftálico (usado principalmente en la síntesis de poliéster PET) producido a partir de petróleo. El FDCA ha sido identificado por el Departamento de Energía como una molécula clave y como punto de inicio para la síntesis de diversos polímeros [12]. Además de que la tecnología actual para la producción del ácido tereftálico donde se usa un catalizador de cobalto-manganeso-bromuro, ha sido reevaluada, ya que el sistema tiene algunos inconvenientes como el uso de un medio con

compuestos corrosivos y peligrosos que hacen que el proceso no sea amigable con el medio ambiente [13-15].

La oxidación selectiva del HMF, aunque ha sido estudiada en los últimos años, sigue siendo de interés y todavía quedan muchos desafíos por resolver, entre ellos el que el sistema sea más amigable con el medio ambiente y sustentable al no usar compuestos tóxicos, que sea reciclable, que el catalizador sea reusable y fácil de recuperar. Así como también incrementar la conversión y la selectividad, por lo cual en este trabajo se pretende estudiar la reacción bajo condiciones moderadas de reacción, así como la selectividad.

1.2 Catálisis

Se le denomina catálisis al proceso por el cual se acelera o incrementa la rapidez de reacción con la presencia de una sustancia llamada catalizador, el cual participa en la reacción sin consumirse o ser alterado. Su característica general es que la reacción catalítica se lleva a cabo con un menor cambio de energía libre en la etapa limitante hasta el estado de transición comparada con la reacción no catalizada y esto resulta en una mayor velocidad de reacción a una misma temperatura. Sin embargo, los mecanismos que originan el proceso catalítico son complejos.

La catálisis forma parte de la cinética química y desde el punto de vista cinético las reacciones catalíticas se comportan como reacciones químicas típicas, lo que

significa que la velocidad de reacción dependerá de la frecuencia de contacto de los reactivos en la etapa determinante de la velocidad y esta estará limitada por la cantidad de catalizador.

Algunas veces en las reacciones catalizadas el catalizador sufre algún tipo de alteración, por ejemplo, una descomposición, siendo esta transformación independiente de la reacción principal, por lo que generalmente se le denomina reacciones promovidas, donde el catalizador es considerado como el promotor.

De igual manera, hay sustancias que no aceleran la reacción sino que disminuyen la rapidez de la reacción; a estas sustancias se les denomina inhibidores o catalizadores negativos, y su aplicación industrial más importante es la disminución de reacciones secundarias hacia productos no deseados.

Los procesos catalíticos se consideran una pieza clave en la vida, ya que hace que las reacciones químicas ocurran más rápido, en algunas ocasiones por un factor de varios millones de veces más que si se llevara a cabo sin la presencia de un catalizador. Los catalizadores están presentes en reacciones que ocurren dentro de los seres vivos a nivel celular, así como en importantes procesos industriales.

Las reacciones catalíticas se pueden clasificar principalmente en homogéneas, heterogéneas y enzimáticas.

1.2.1 Catálisis homogénea

La catálisis homogénea es el tipo de catálisis donde los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, por ejemplo: los dos son líquidos. Los catalizadores son complejos y las moléculas son hechas a la medida con una estructura específica para que se den las interacciones químicas entre el catalizador y los reactivos. Primeramente, la molécula de partida (molécula de la derecha Fig. 1a) se ancla a un sitio de enlace específico en el catalizador, después una segunda molécula se ancla de tal manera que los átomos específicos interactúan (como se muestra en la Fig. 1b) y se da la formación de un enlace químico entre los átomos específicos (Fig. 1c). Al término de la reacción, el catalizador se separa de la molécula que se forma como producto (Fig. 1d).

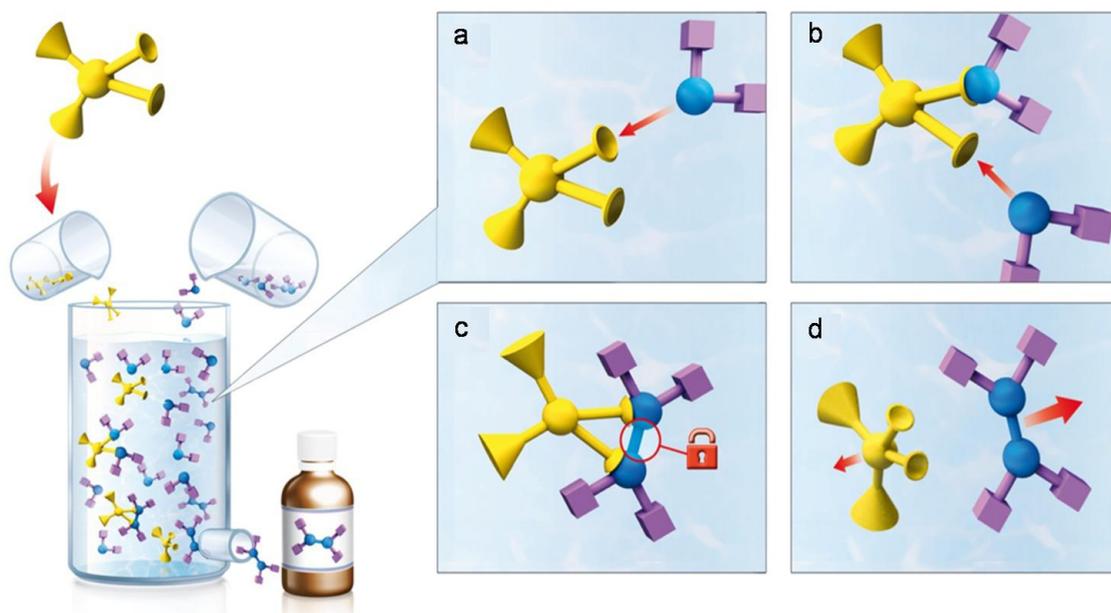


Fig. 1. Ejemplo de cómo ocurre la catálisis homogénea.

Fuente: <http://www.research.bayer.com/>

1.2.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es la que se usa con más frecuencia en los procesos industriales. Heterogénea significa que el catalizador y los reactivos están en diferente fase. Por ejemplo sólido y gas o bien sólido y líquido. Lo más usual es que el catalizador se use en estado sólido, por lo que es sencillo retirarlo por medio de filtración cuando la reacción se lleva a cabo en un medio líquido, o bien al usar un reactor empacado ya sea que se opere en fase líquida o gaseosa, el catalizador sólido se puede retirar y/o cambiar con facilidad. En este proceso, las moléculas gaseosas o líquidas de partida, reaccionan en las partículas del catalizador sólido. Donde las moléculas cercanas a la superficie del catalizador se adhieren a él en un arreglo definido (Fig. 2a), después los enlaces químicos de estas moléculas se rompen con ayuda del catalizador (Fig. 2b) y se forman nuevos enlaces moleculares. Al término de la reacción, los productos dejan el catalizador (Fig. 2c).

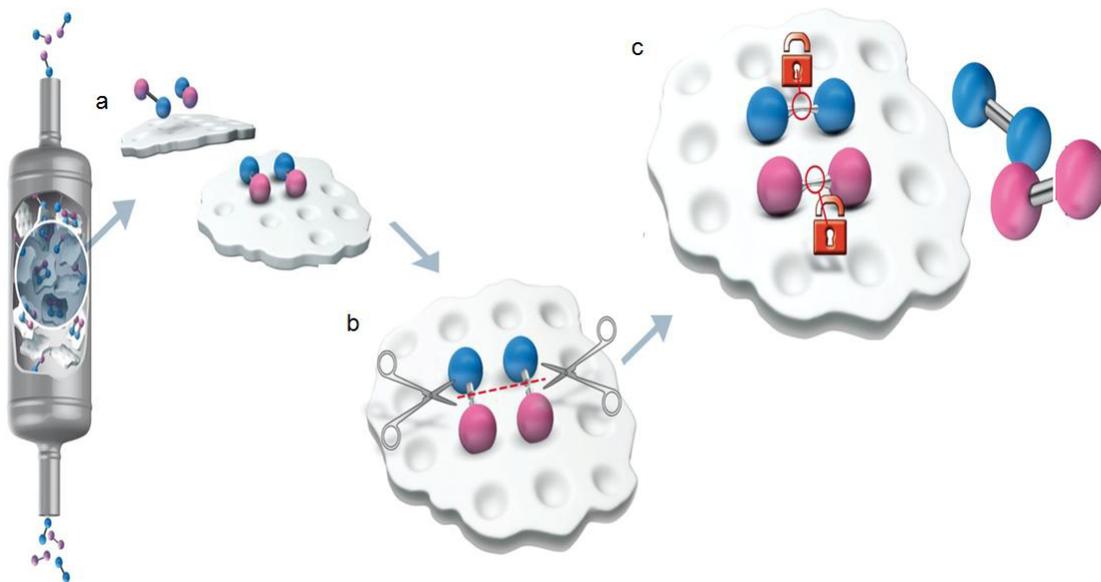


Fig. 2. Ejemplo de cómo ocurre la catálisis heterogénea.

Fuente: <http://www.research.bayer.com/>

1.2.3 Catálisis enzimática

La catálisis enzimática se refiere a un proceso donde la reacción es catalizada por una enzima. Las enzimas son generalmente proteínas o bien ácido ribonucleico (RNA). Son catalizadores biológicos que incrementan la rapidez de reacción de reacciones bioquímicas. Por lo que se puede decir que éstas aumentan la rapidez de reacción prácticamente de todas las reacciones químicas que ocurren dentro de las células. Las reacciones con enzimas se llevan a cabo a condiciones moderadas, sin ellas la mayoría de las reacciones bioquímicas serían tan lentas que no se llevarían a cabo bajo las condiciones moderadas de temperatura y presión que son compatibles con la vida. En algunos casos las reacciones catalizadas por enzimas son alrededor de más de un millón de veces más rápidas que las reacciones sin catalizar, por lo que reacciones que tardarían años pueden darse en fracciones de segundos al ser catalizadas por la enzima apropiada [16].

La diferencia de las enzimas con los catalizadores ordinarios radica en que las primeras tienen rapidez de reacción mayor, que actúan a condiciones moderadas, su gran especificidad y que no alteraran el equilibrio químico entre reactivos y productos.

La actividad catalítica de las enzimas involucran el enlazamiento de la enzima con el sustrato para formar un complejo, el sustrato se enlaza a una región específica de la enzima, llamada sitio activo. Mientras se da el enlazamiento con el sitio activo, el sustrato es convertido en producto, el cual después es liberado de la enzima. Como se ilustra a continuación. En la Fig. 3 se muestra un ejemplo del mecanismo de catálisis

enzimática, donde la enzima es la sacarasa y el sustrato sacarosa. La sacarasa (enzima) tiene un sitio activo que es adecuado para la sacarosa (sustrato) y al unirse la sacarosa con la sacarasa mediante su sitio activo, se da la formación de un complejo enzima-sustrato. Después el sustrato se convierte en productos y estos son liberados de la enzima dejando el sitio activo disponible.

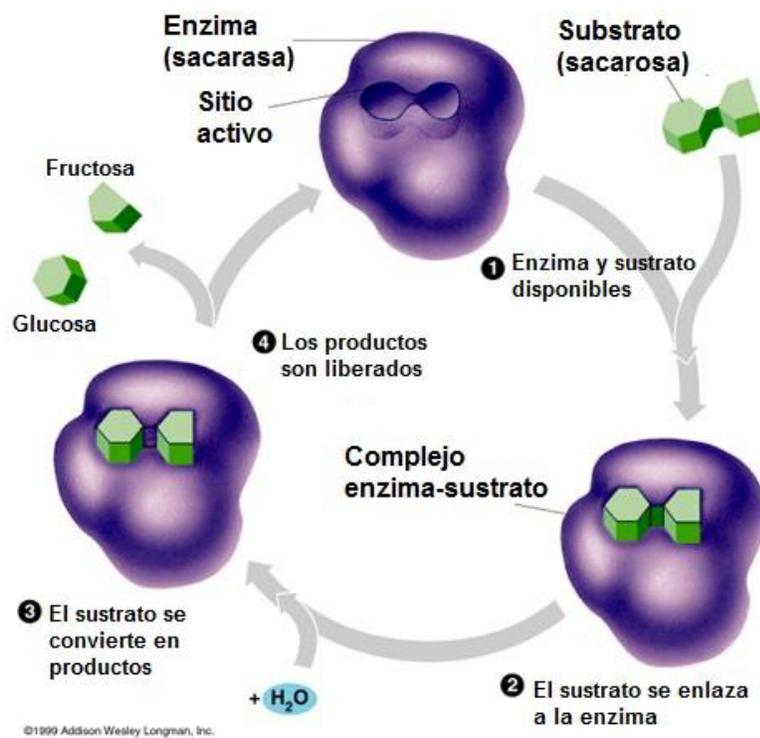


Fig. 3. Mecanismo de catálisis enzimática.

Fuente: <http://amazingbiotech.blogspot.mx/2013/11/mechanism-of-enzyme-action.html>

1.2.4 Ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea

Los principales tipos de catálisis de acuerdo a la clasificación más general como heterogénea y homogénea presentan desventajas y ventajas. Muchas veces la catálisis homogénea resulta tener una alta actividad, lo cual se relaciona con su difusividad, mientras que ésta resulta ser más limitada y más compleja para la catálisis heterogénea; ya que en ésta última, la especie activa se encuentra dispersa en soportes porosos lo que involucra procesos de adsorción y desorción de reactivos y productos. A pesar de que el estudio de los fenómenos presentes en los procesos catalíticos heterogéneos es complejo, es la catálisis heterogénea la más usada a nivel industrial, ya que facilita la operación así como la recuperación y reúso del catalizador, lo cual disminuye los costos. En la Tabla 1 se listan las principales desventajas y ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea. Dónde una de las ventajas de la catálisis homogénea es que la reacción puede llevarse a cabo bajo condiciones moderadas de temperatura y presión además de que tiene sitios activos bien definidos, mientras que una de las principales ventajas en catálisis heterogénea es que puede separarse fácilmente. Por lo anterior en este proyecto se pretende emplear catalizadores que han sido usados principalmente en reacciones catalíticas homogéneas, pero soportados en diferentes materiales. Además de evaluar su actividad y hacer un estudio cinético que nos permita elucidar el mecanismo de reacción, lo cual es una importante aportación debido a que por la complejidad que se presenta en los mecanismos en reacciones catalíticas heterogéneas, hay pocos estudios publicados al respecto.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea.

Factores	Homogénea	Heterogénea
Condiciones de reacción	Moderadas	Severas
Actividad	Alta	Variable
Sitios activos	Bien definidos	Mayormente no bien definidos
Selectividad	Alta	Variable-baja
Mecanismo	Sencillo	Complejo
Difusividad	Alta	Baja para materiales de baja área superficial específica (S_{BET})
Separación	Difícil	Sencilla
Estabilidad	No son muy estables térmicamente	Estables térmicamente
Durabilidad	Moderada	Muy alta
Tecnología	Pobre	Avanzada
Reciclado	Costoso	Sencillo
Impacto económico	Menor	Mayor

1.3 Catalizador

Es una sustancia que acelera (catalizador positivo) o retarda (catalizador negativo o inhibidor) la rapidez de una reacción química, la cual permanece inalterada. Los catalizadores suelen usarse en pequeñas cantidades en comparación con los reactivos.

Los principales componentes de un catalizador son la fase activa y el soporte; los cuales se definen a continuación.

Fase activa: es la parte del catalizador responsable de la actividad, frecuentemente son metales o alguna aleación metálica.

Soporte: es necesario para dispersar la fase activa. Se busca que éstos tengan grandes áreas superficiales específicas, así como una estructura porosa, para favorecer la dispersión de la fase activa y la difusión de los reactivos. Generalmente es un material inerte pero en algunos casos puede jugar un papel sinérgico con la fase activa y mejorar el desempeño catalítico.

En algunos casos el catalizador es empleado junto un promotor para mejorar el desempeño de la reacción.

Promotor: puede ser usado en conjunto con el catalizador para incrementar la actividad y/o selectividad, sólo que la diferencia es que este si puede consumirse. Puede estar o no en el proceso catalítico, su uso es opcional.

1.3.1 Propiedades deseables de un catalizador

A continuación se describen algunos conceptos a los que se hace referencia cuando se habla de un catalizador sólido.

Actividad

La actividad catalítica se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la que se puede tener sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. El concepto de actividad se relaciona con la velocidad de reacción (dC/dt , cambio de la concentración en el tiempo) y con el porcentaje de conversión (calculado con los moles de reactivo que reaccionan sobre los moles iniciales de reactivo por cien, ecuación 1), para alguna determinada reacción que tiende a buscar el equilibrio químico. La actividad de un catalizador se evalúa bajo las condiciones de reacción seleccionadas en presencia del catalizador y se compara con los resultados bajo las mismas condiciones en ausencia de catalizador. Aunque existen diferentes factores que pueden afectar la actividad del catalizador, siendo uno de los principales la temperatura, la cual generalmente incrementa la actividad con su aumento, sin embargo, en ocasiones puede afectar la vida del catalizador y/o incrementar la formación de productos indeseables.

$$\text{Conversión reactivo (\%)} = \frac{\text{moles de reactivo que reaccionan}}{\text{moles iniciales de reactivo}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Selectividad

La selectividad representa cuánto del producto deseado se forma con respecto del no deseado y se puede calcular con la ecuación 2, donde se divide los moles de la especie de interés entre los moles de reactivo que reaccionan por cien para expresarlo en porcentaje. La selectividad se refiere a un factor que representa la medida en que se forma una especie de interés a partir de la reacción estudiada. Esta propiedad puede variar con la presión, temperatura, composición de los reactivos, la capacidad de conversión y la naturaleza del catalizador. Se busca diseñar catalizadores que favorezcan la selectividad hacia un producto de interés específico y que el porcentaje de selectividad sea cercano a 100%, ya que esto disminuye los costos de separación y facilita la purificación del o los productos.

$$\text{Selectividad de } x \text{ (\%)} = \frac{\text{moles de } x \text{ formados}}{\text{moles de reactivo que reaccionan}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Rendimiento

El rendimiento es un concepto similar a la selectividad sólo que se basa en la alimentación de reactivo. Como se muestra en la ecuación 3, éste se calcula dividiendo los moles formados de la especie de interés (x) entre los moles iniciales de reactivo.

$$\text{Rendimiento de } x \text{ (\%)} = \frac{\text{moles de } x \text{ formados}}{\text{moles iniciales de reactivo}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Estabilidad

Es la capacidad de un catalizador para mantener sus propiedades, en especial actividad y selectividad, durante un tiempo suficiente que permita su operación para que su utilización sea viable en la industria. Ésta también puede definirse como el tiempo de vida útil del catalizador o los ciclos que puede ser utilizado sin que la actividad decaiga.

Regenerabilidad

Es la capacidad del catalizador para que mediante procesos físicos y/o químicos pueda tratarse el catalizador después de su uso y decaimiento de la actividad, para que esta se restablezca.

Reciclabilidad

Se refiere a las posibilidades de reciclar los catalizadores una vez que llegan al fin de su vida útil.

1.3.2 Factores importantes en el diseño de un catalizador

Entre los factores importantes de un catalizador (Fig. 4) se encuentran las propiedades catalíticas, como la resistencia a la mecánica, desarrollo de superficie y poros que tengan una forma y tamaño de poro; las propiedades químicas, como la composición química, sitios activos y acidez ; además de las físicas, como actividad, selectividad y estabilidad.

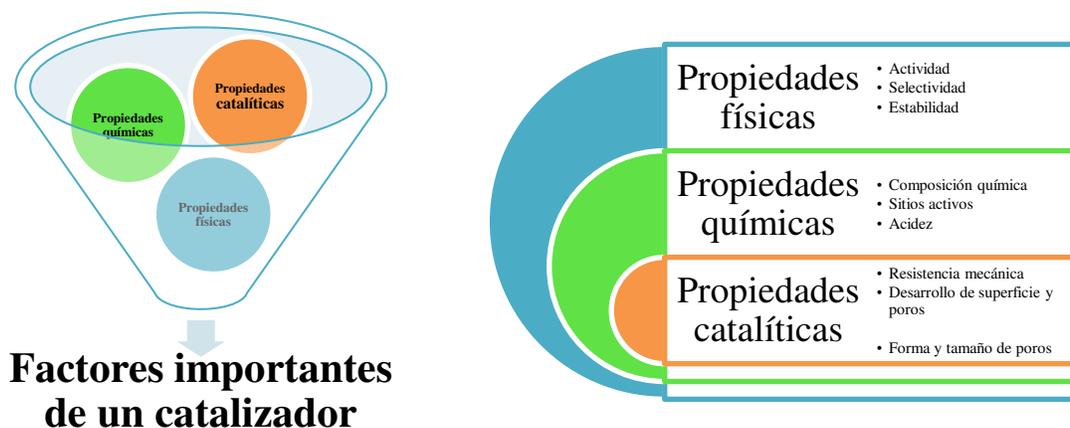


Fig. 4. Factores importantes de un catalizador.

1.4 Sitio activo

El sitio activo es el lugar donde ocurre la reacción catalítica. Puede visualizarse en catálisis heterogénea como átomos no saturados que existen en los sólidos, como son las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en los nanocristales de fase activa. En la Fig. 5 se ejemplifican los sitios activos en un mecanismo de reacción. Donde se puede observar como los reactivos son atraídos hacia los sitios activos en la superficie del catalizador (Fig. 5a), una vez en la superficie, se difunden y reaccionan, después se rompen y forman nuevos enlaces y los productos de la reacción son liberados (Fig.5b y c) de la superficie del catalizador dejando disponibles los sitios activos (Fig. 5d).

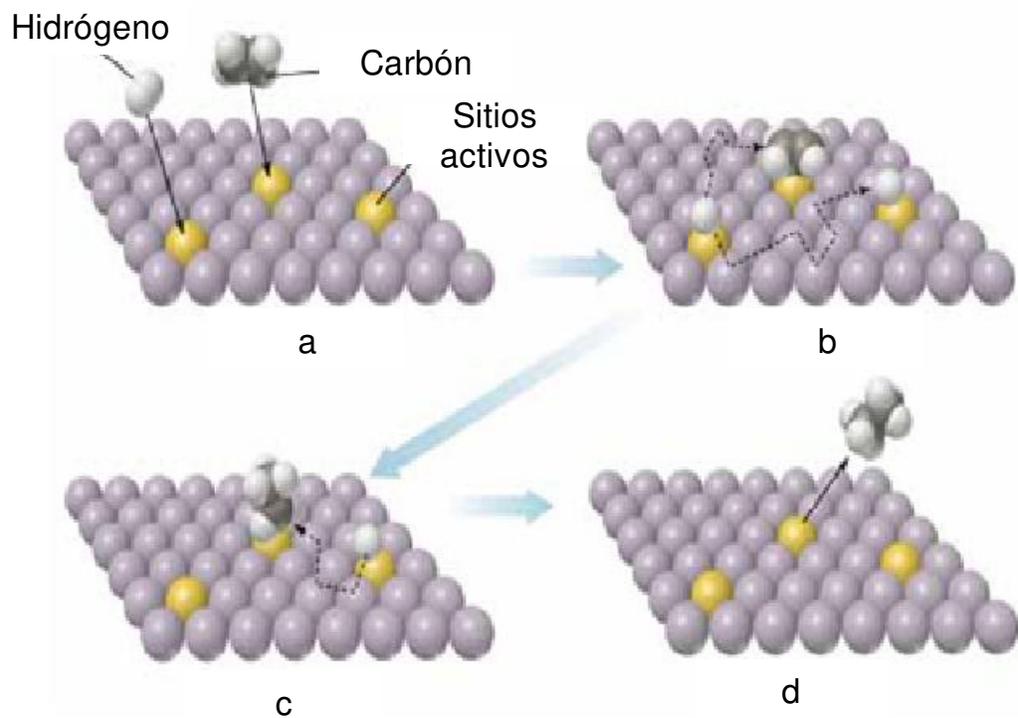


Fig. 5. Mecanismo donde se indican los sitios activos.

1.5 Agente oxidante

Puesto que en este trabajo se estudian reacciones de oxidación, se define aquí el concepto de agente oxidante. Un agente oxidante es una especie química capaz de captar electrones, reduciéndose y un agente reductor es, pues, una especie química capaz de cederlos, oxidándose. Por lo que un agente oxidante se reducirá al oxidar a otra especie.

1.6 Complejos Salen metálicos

En esta sección se describen los complejos Salen metálicos, los cuales fueron seleccionados como catalizadores para el presente trabajo; así como algunos conceptos relacionados con dichos complejos.

Complejo

Un complejo es una entidad formada por una asociación que involucra a dos o más componentes unidos por un enlace de coordinación. Se utiliza principalmente para describir un tipo de estructura molecular que usualmente se encuentra formada por un átomo central (catión metálico) que se encuentra enlazado a un arreglo ordenado de otros grupos de átomos que lo rodean, llamados ligandos.

Ligando

Un ligando es un ión o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación. El enlace entre el metal y el ligando generalmente involucra la donación de uno o más pares de electrones del ligando. Por lo general, están formados por enlaces covalentes e iónicos.

Ligando Salen

Salen son una clase de compuestos orgánicos usados como ligandos en química de coordinación (Fig. 6), además de ser bases de Schiff (denominada así por el enlace C=N presente). Este tipo de ligando obtiene su nombre de la abreviatura de salicilaldehído y etilendiamina (salicylaldehyde and ethylenediamine en inglés). Se caracteriza por su color amarillo y por ser soluble en solventes polares. En ocasiones es llamado también SalenH₂ para hacer énfasis en su carácter diprótico.

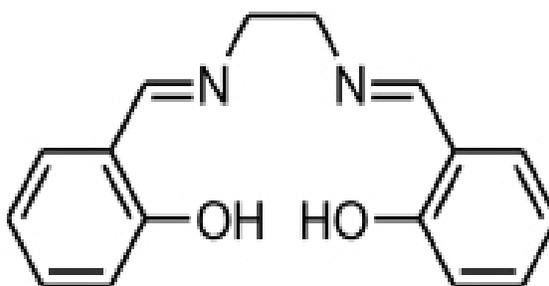


Fig. 6. Ligando Salen.

Los complejos Salen metálicos se forman cuando se coordina un ligando Salen con un metal, como se indica en la Fig. 7.

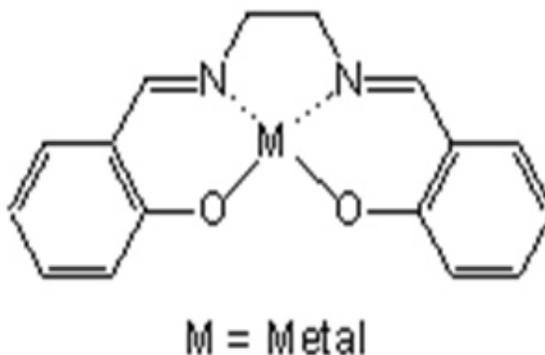


Fig. 7. Complejo Salen metálico.

Estos suelen ser empleados en reacciones de oxidación e hidroxilación, para los cuales el sitio activo es el ion metálico. En este proyecto se utilizaron los metales Cu^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} .

1.6.1. Síntesis de complejos Salen metálicos

Para la síntesis de los complejos metálicos tipo Salen, primero se prepara el ligando, el cual es formado mediante la condensación del salicilaldehído con una amina (en el presente proyecto se utilizó 3-aminopropiltrióxido de silano). Es sabido que esta reacción en un medio donde se tiene alcohol como solvente, regularmente tiende a ser completa. Luego el ligando se desprotona y se coordina con el metal proveniente de una sal metálica precursora.

Para el anclaje del complejo Salen metálico se puede funcionalizar el soporte o bien el complejo metálico. En este caso se sintetizó el complejo Salen metálico con el 3-aminopropiltrimetoxisilano, el cual permite unir el complejo mediante enlaces covalentes a través de los grupos OH y los silanoles.

1.6.2. Técnicas de caracterización para complejos Salen metálicos

soportados y/o sin soportar.

1.6.2.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

(FTIR, por sus siglas en inglés)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que permite estudiar las vibraciones y rotaciones de las moléculas en la región infrarroja del espectro electromagnético. El instrumento consiste principalmente de una fuente que emite luz infrarroja, el haz pasa por medio de un divisor que controla la energía que incide sobre la muestra, después el haz llega a un detector. Para la obtención del espectro que corresponde a la muestra analizada, el equipo aplica la transformada de Fourier; donde se pueden observar bandas características asociadas a los grupos funcionales de las sustancias orgánicas e inorgánicas, para la identificación del material. En la Fig. 8 se muestra un diagrama del instrumento de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

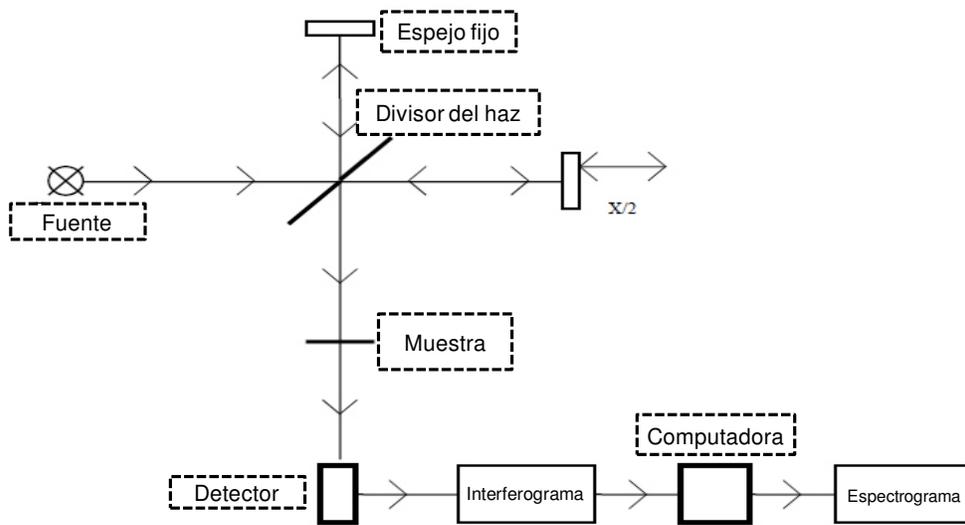


Fig. 8. Diagrama de instrumento de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Por lo anterior la técnica de FTIR puede ser utilizada para identificar los grupos funcionales del catalizador, tanto la parte del complejo Salen metálico sintetizado así como del soporte utilizado para su anclaje.

1.6.2.2 Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis, por sus siglas en inglés)

La espectroscopia de UV-vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Las cuales son identificadas mediante bandas que aparecen a una longitud de onda específica y permiten caracterizar el material analizado. La Fig. 9 muestra el diagrama del instrumento de espectroscopia de UV-vis.

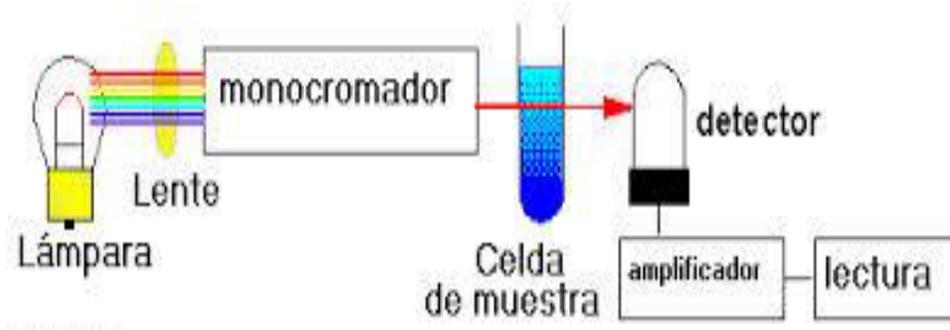


Fig. 9. Diagrama de instrumento de espectroscopia de UV-vis.

Se expresa habitualmente como un porcentaje de transmitancia (%T) ó absorbancia (A), las cuales se relacionan de la siguiente manera (ecuación 4).

$$A = -\log (\%T).$$

Ecuación 4

Para este proyecto dicha técnica permite seguir la síntesis de cada uno de los complejos Salen metálicos, donde se confirman las reacciones que van ocurriendo hasta la formación del complejo.

1.6.2.3 Espectroscopia de ultravioleta visible por reflectancia difusa (DR-UV-vis, por sus siglas en inglés)

Proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Para el análisis de catalizadores (sólidos) suele usarse más ampliamente DR-UV-vis, donde la reflectancia difusa tiene lugar hacia todas direcciones como resultado de los procesos reflectivos y dispersivos, ésta predomina cuando los materiales de la superficie reflectante absorben débilmente a la longitud de onda incidente. En el presente trabajo ésta técnica permitió confirmar el anclaje del complejo Salen metálico.

1.6.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

La microscopía electrónica de barrido se asemeja a un microscopio óptico común, donde se utiliza electrones en lugar de luz para la formación de la imagen (Fig. 10).

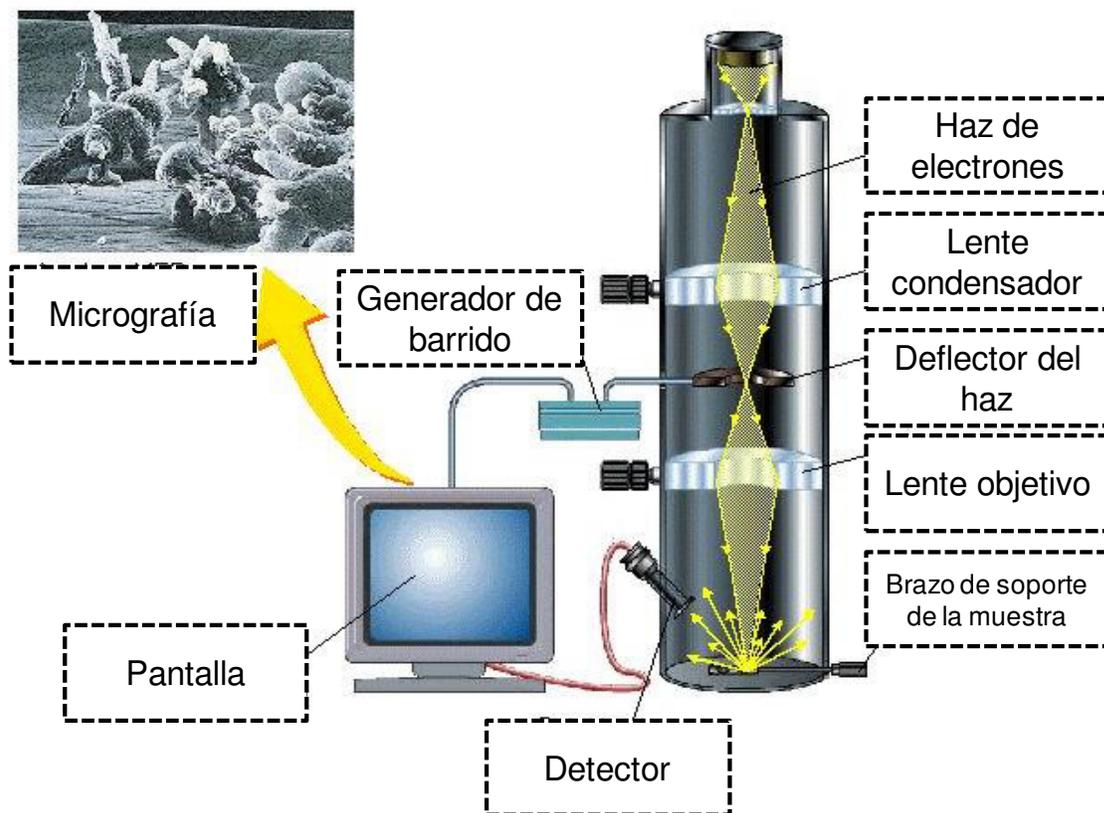


Fig. 10. Diagrama del instrumento usado para microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías obtenidas sirven para conocer la morfología y tamaños de partícula presentes en la muestra y mediante el acoplamiento del instrumento con Energía dispersiva de rayos-X (EDX), se permite conocer la dispersión de elementos específicos sobre la muestra. En este proyecto sirvió para conocer la morfología de algunos de los soportes, así como también confirmar si había algún cambio después de que el complejo Salen metálico fue anclado. Además se confirmó la síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal y dio un panorama de cómo se da la dispersión del complejo sobre el soporte.

1.6.2.5 Espectroscopia de adsorción atómica (AA, por sus siglas en inglés)

La AA se emplea para hacer mediciones de concentración de un elemento en el que se tiene un interés particular, en una muestra. El análisis se lleva a cabo en solución, en el caso de querer analizar un elemento en una muestra sólida, ésta se tiene que someter a un procedimiento de digestión, para que el elemento de interés sea extraído y puesto en solución para su medición. En la Fig. 11 se muestra el diagrama del equipo de espectroscopia de absorción atómica.

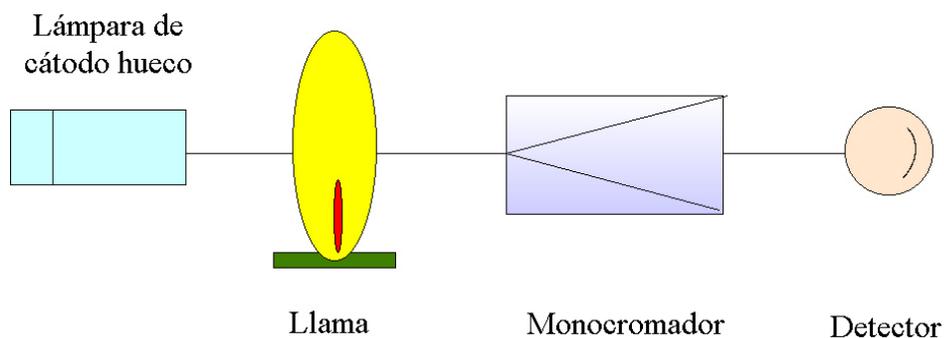


Fig. 11. Diagrama de las partes que conforman el espectrómetro de absorción atómica.

Los análisis por espectroscopia de absorción atómica se llevaron a cabo para medir la cantidad de metal, Co, Cu y Fe (según el caso) por gramo de catalizador. Donde el contenido metálico está relacionado con la cantidad de complejo metálico Salen.

1.6.2.6 Fisisorción de Nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la más comúnmente utilizada para determinar el área superficial específica y la distribución de tamaños de poro de materiales sólidos. En el caso del nitrógeno, se estudia la adsorción y desorción del nitrógeno a 77 K. Las isothermas obtenidas por estos procesos (adsorción/desorción) representan el volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido en función de la presión relativa (P/P_0). Cuando los procesos de absorción y desorción no siguen el mismo comportamiento se forma un ciclo de histéresis. Las isothermas se pueden clasificar de acuerdo a la IUPAC (Siglas en inglés de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) como se muestra en la Fig. 12.

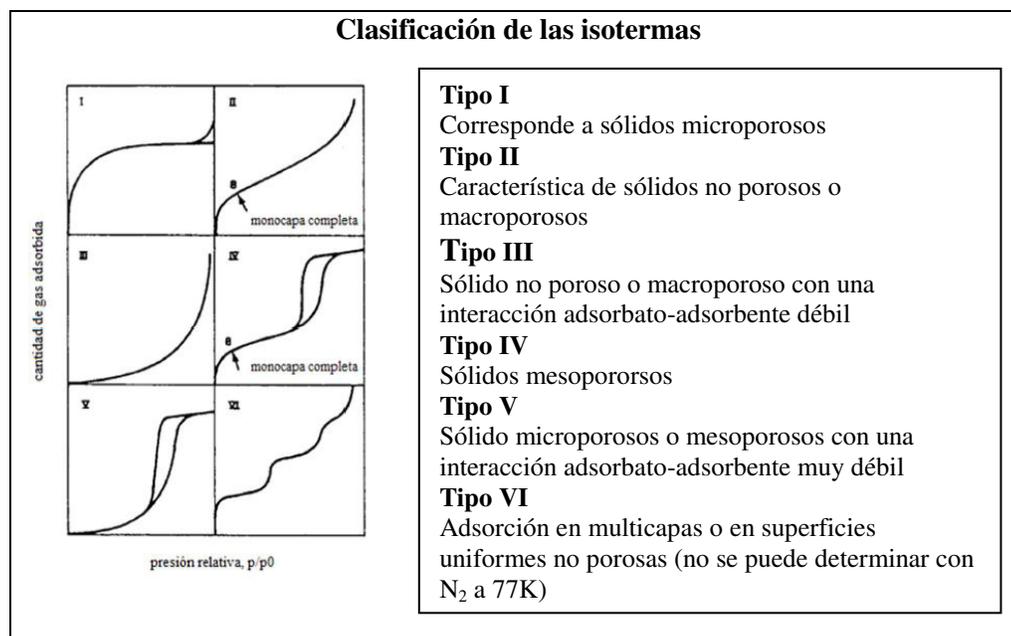


Fig. 12. Clasificación de las isothermas de adsorción/desorción (IUPAC).

Y las histéresis a su vez se pueden clasificar como se muestra en la Fig. 13.

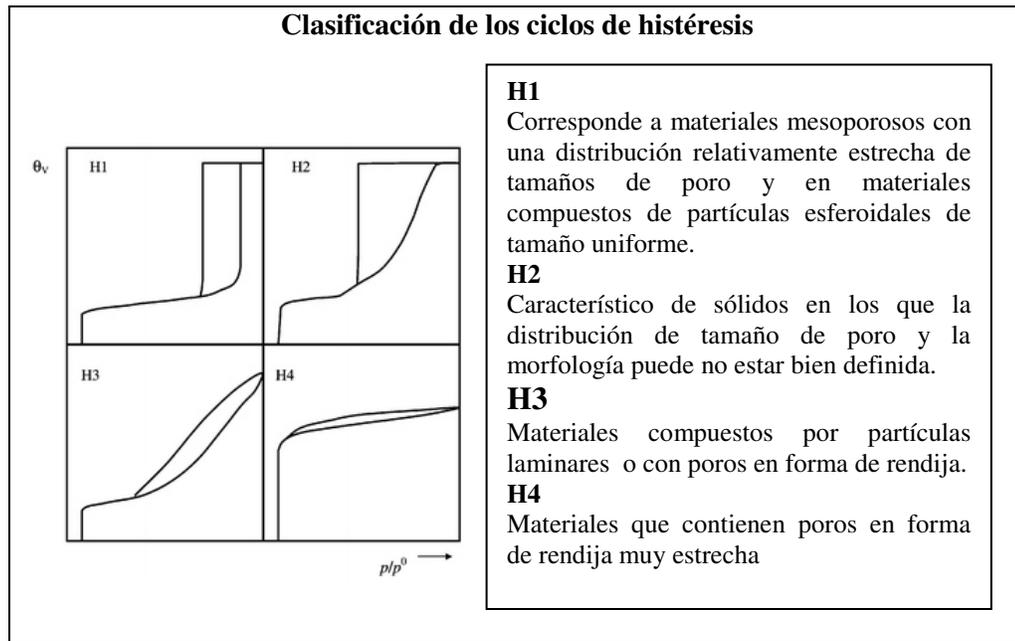


Fig. 13. Clasificación de los ciclos de histéresis.

Mediante esta técnica se pueden obtener las propiedades texturales, como el área superficial específica por el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), así como la distribución de tamaño de poro con el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Lo que permite caracterizar las propiedades texturales de los catalizadores y soportes puros.

1.7 Cinética química

La cinética química es la parte de la química que estudia la rapidez con que suceden las reacciones, los factores que influyen en ella y el mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos.

La rapidez de reacción representa la rapidez con que tiene lugar la transformación química de los reactivos a productos y se define como el cambio de la concentración de los reactivos (disminución) o productos (aumento) con respecto del tiempo para la reacción de interés. Se expresa en términos de la concentración de uno de los reactivos o productos que intervienen en la reacción, siempre como una magnitud positiva y con unidades de concentración sobre tiempo, por ejemplo: M/s, mol L⁻¹ s⁻¹. En los gráficos de concentración contra tiempo (Fig. 14), la rapidez de reacción se representa como pendientes. Se denota con una r_x o dC_x/dt , donde x representa la especie de interés, en caso de tratarse de un reactivo se antepone un signo negativo que significa que desaparece, para los productos se mantiene positivo debido a que estos aparecen.

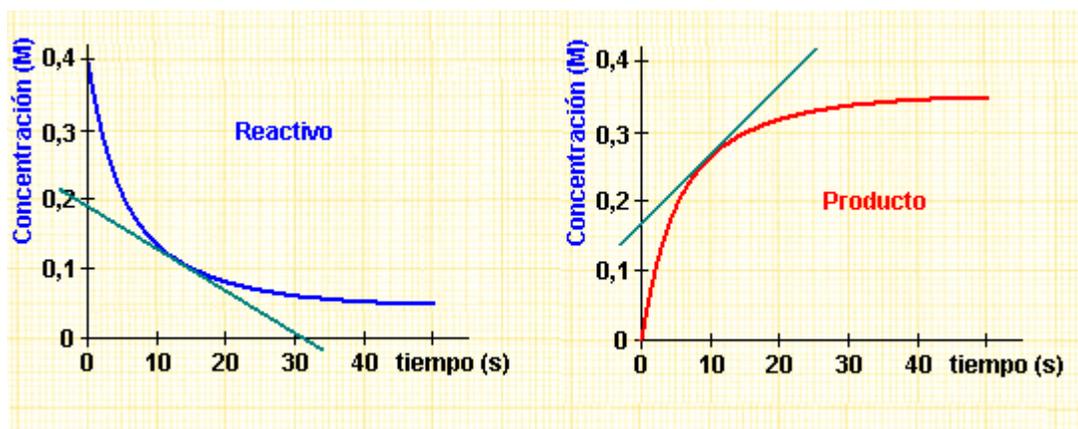


Fig. 14. Gráficos donde la rapidez de reacción está representada por las pendientes indicadas.

Fuente.<http://www.100ciaquimica.net/temas/tema6/punto2a.htm>

La rapidez de reacción de una reacción química depende de factores como: la naturaleza de las sustancias que reaccionan, la concentración de dichas sustancias, la temperatura y de la presencia de catalizadores.

En general, es válido decir que la rapidez de reacción aumenta con el incremento de la temperatura; debido a que el aumento de la temperatura incrementa la energía media y la rapidez de las moléculas que reaccionan, aumentando el número de choques entre ellas y el número de moléculas que alcanza o supera la energía de activación (E_a). La rapidez de reacción también puede incrementarse con el uso de un catalizador, el cual puede modificar el mecanismo de reacción y disminuir la E_a , lo que permite que una mayor cantidad de moléculas sean capaces de superarla y reaccionar. Debido a que el catalizador participa en la reacción sin experimentar un cambio permanente, éste no participa en la reacción como un reactivo, por lo que no aparece en la reacción química global y se acostumbra expresar la presencia del mismo sobre la flecha de la reacción.

En términos generales, la catálisis heterogénea se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

- Adsorción de reactivos en la superficie activa
- Difusión de los reactivos sobre la superficie
- Reacción en los sitios activos, formándose un producto adsorbido
- Desorción del producto.

Debido a que los complejos Salen metálicos se consideran como moléculas modelo que imitan un mecanismo enzimático, en el presente trabajo se pretende estudiar la cinética de las reacciones de oxidación de fenol y HMF con este tipo de catalizadores; tomando como ventaja que son activos bajo condiciones moderadas de reacción, pero usándolos en reacciones catalíticas heterogéneas mediante el uso de soportes.

1.8 Modelo cinético

Un modelo cinético es una ecuación que se utiliza para predecir lo que pasa durante las reacciones químicas. Se considera una representación teórica de las interacciones entre reactivos y productos de la reacción.

El ajuste de dichos modelos cinéticos a datos experimentales permite obtener parámetros cinéticos que sirven para elucidar el mecanismo de reacción. Lo anterior proporciona un mejor entendimiento de los procesos, así como de la actividad y selectividad de las reacciones catalíticas heterogéneas, de las cuales por la complejidad de sus mecanismos, se tienen pocos reportes de estudios cinéticos. Particularmente, para el desarrollo de este proyecto, no se encontró alguna publicación donde se reporte estudios cinéticos para el tipo de sistema propuesto.

1.9 Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción es la descripción de como ocurre una reacción. Éste describe con detalle paso a paso como ocurre la transformación química, los enlaces que se rompen y el orden en que ocurre partiendo de los reactivos originales, pasando por los productos intermediarios hasta llegar hasta los productos finales.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En la actualidad, la economía se fundamenta en productos y energéticos a base de petróleo, sin embargo, su naturaleza fósil lo hace un recurso limitado e insostenible, por lo cual es necesario realizar investigaciones concernientes al desarrollo de nuevas fuentes alternativas para la producción de combustibles y materias primas que sean renovables. La biomasa es considerada como la única fuente renovable que contiene carbono, y se le ha prestado especial atención como una alternativa para la producción de combustibles y compuestos químicos. Hoy en día se sabe que compuestos como el fenol y el HMF pueden ser obtenidos a partir de biomasa, éstos son considerados como compuestos versátiles y precursores de una gran cantidad de compuestos usados como materias primas en la industria. Por lo anterior, la necesidad de desarrollar tecnologías amigables con el medio ambiente y nuevas rutas de síntesis, conlleva al desarrollo de catálisis heterogénea mediante el diseño de catalizadores que además de favorecer la actividad y selectividad, disminuyan el consumo de materiales. Por lo que en este proyecto se estudio las reacciones de oxidación de fenol y de HMF bajo condiciones moderadas de reacción en medio acuoso, así como su selectividad hacia compuestos de alto valor agregado que son usados como materias primas en la industria farmacéutica y de polímeros.

2.1 Síntesis de fenol

Publicaciones recientes reportan que se pueden obtener compuestos fenólicos a partir de biomasa a través de la lignina, los cuales pueden ser usados como plataforma para la producción de otros compuestos químicos que son precursores de interés industrial en la producción de pintura, cuero, textiles, resinas, desinfectantes, productos farmacéuticos, agroquímicos y papel [17, 18]. El catecol, uno de los precursores que puede ser obtenido a partir de la oxidación de fenol, ha sido incorporado en la síntesis de varios productos farmacéuticos, incluyendo el L-dopa y metil L-dopa, los cuales son usados en el tratamiento de las enfermedades de Parkinson e hipertensión [9]. El fenol además de ser usado en procesos de manufactura, ha capturado la atención de la comunidad científica debido a que puede producir efectos biológicos indeseables en plantas y animales. Por esta razón, las descargas son controladas por las agencias de control, incluyendo la EPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente por sus siglas en inglés) [19]. Para aprovechar las ventajas de la química excepcional del fenol y mitigar el impacto ambiental de las descargas no controladas, numerosos grupos de investigación han explorado el potencial de usar peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Aunque el H_2O_2 generalmente es reconocido como un agente oxidante ideal [10], su uso no siempre da la formación de catecol e hidroquinona, ya que puede obtenerse una mezcla de productos indeseables [9]. La selectividad hacia catecol mediante la oxidación de fenol, es un interés contemporáneo debido a que la producción anual excede las 30,000 ton [9, 20]. Para satisfacer la creciente demanda de catecol, se requieren de procesos más cortos (como la hidroxilación directa), incrementar la selectividad y la disponibilidad de

los catalizadores. Lo anterior es críticamente importante, ya que los catalizadores que se usan en la industria actualmente tienen selectividad de entre 50 - 70% [9]. Por lo que en este proyecto se propuso incrementar la selectividad hacia catecol a partir de la oxidación de fenol bajo condiciones moderadas de reacción. En la Fig. 15 se muestra la reacción de fenol para la obtención de catecol.

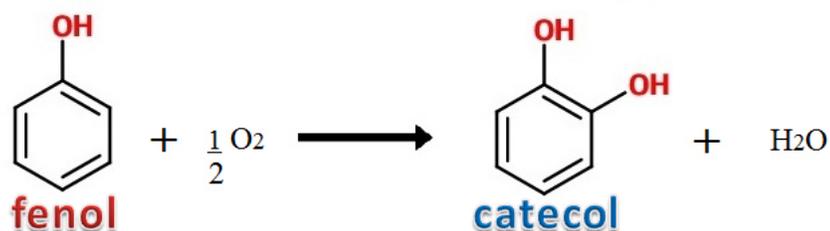


Fig. 15. Reacción de oxidación de fenol.

Para la propuesta del sistema de reacción se consultaron una serie de investigaciones reportadas en la literatura, donde encontramos el trabajo de Gupta *et al.* en el 2007 quienes usaron complejos base de Schiff de N,N'bis (o-hidroxi acetofenona) hidrazina de iones metálicos: Fe (III), Co (II) y Ni (II) para la oxidación de fenol. El complejo Schiff de Fe (III) presentó una estructura geométrica octaédrica y los de Co (II) y Ni (II) una estructura cuadrada plana. Las pruebas se hicieron con el complejo soportado en un polímero y sin soportar. La conversión fue mayor para los complejos soportados. Con el complejo de Fe (III) se incrementó la conversión así como la selectividad [21]. En el 2009, el mismo grupo estudió catalizadores bases de Schiff de Fe (III), Cu (II) y Zn (II) soportados sobre polímero y no soportados (Tabla 2) [22]. Reportaron conversiones de 36.3–70% para los catalizadores soportados y de 29.8–58.2% para los no soportados. El catalizador de Fe (III) fue el que presentó una mayor

actividad y selectividad. La alta actividad catalítica de los complejos de Fe (III) y de los complejos soportados en el polímero se debió al alto estado de oxidación del hierro y la geometría octaédrica de este complejo, que provee de un microambiente favorable para las interacciones del fenol y los aniones hidróperóxido (HOO^-), así como con el intermediario (complejo metálico-fenol- HOO^-) en comparación con el estado de oxidación de los iones Cu (II) y Zn (II) con geometrías cuadrada plana y tetraédrica respectivamente [21].

Tabla 2. Antecedentes de la reacción de oxidación de fenol.

Artículo	Catalizador	Condiciones	Resumen
Gupta et al. 2009 [22]	Complejos base Schiff de Fe (III), Cu (II) y Zn (II) soportados en polímero-HPHZ (derivado amino).	[fenol]/[H_2O_2]: 1:1, [catalizador]/[fenol]: 1:1, T= 60-80°C, t reacción 24h.	Se obtuvo mayor selectividad y conversión con el complejo de Fe (III). Fe (III) conversión 58%, selectividad /hidroquinona: 70/30. Cu (II) conversión 36.6% y selectividad 60/40.
Karakhanov et al. 2010 [9]	Complejos de Cu(II) y Fe(III) con diferentes ligandos N,N y N,O.	Solvente agua, H_2O_2 , 65°C, ligando, t reacción=15 min.	A mayor [fenol] y mayor tiempo de reacción, la selectividad del catecol disminuye. Complejo de Cu con 2,6-dihidroxipiridina, selectividad de más del 90% para catecol. Después de 1 h la selectividad baja al 60% por sobre-oxidación.
Bania et al. 2013 [10]	bis (picolinato)M(II) con M= Cu, Ni y Co. Encapsulado en Zeolita-Y	Solvente acetonitrilo, H_2O_2 , radiación con microondas.	Los catalizadores con Cu y Co fueron selectivos para la oxidación de fenol. La cantidad de H_2O_2 , así como la radiación tienen un efecto en la selectividad.
Zhou et al. 2013 [23]	Complejo de Cu(II) base de Schiff injertado en MCM-41(sílice mesoporosa)	T=80°C, pH=6, buffer fosfato, t reacción=2 h, [fenol]/ H_2O_2 = 1:1.2, H_2O_2 fue añadido una sólo una vez.	Selectividad de 61-63%.

En la Tabla 2 se citan una serie de artículos como antecedentes de la obtención de catecol a partir de fenol. Los catalizadores que se han utilizado para esta reacción

(Fig.15) son complejos acompañados de ligandos que contienen nitrógeno así como bases de Schiff (compuesto con grupo funcional que contiene C=N con el átomo de N unido a un grupo arilo o alquilo y no a un H) usando H_2O_2 como agente oxidante. El interés por usar este tipo de complejos bases de Schiff de metales de transición es debido a que son eficientes en la carga de oxígeno y en imitar la actividad enzimática, por lo tanto son usados con éxito en la oxidación de fenol [9, 21, 23].

De acuerdo a las referencias de la Tabla 2, las temperaturas de reacción que han sido estudiadas se encuentran en el rango de 60 °C – 80 °C, así como tiempos de reacción no mayores de 24 h. A tiempos de reacción largos puede ocurrir sobreoxidación, pasando de catecol a o-quinona [9]. La conversión que se ha reportado en los diferentes estudios se encuentra en el rango de 48–58%. Gupta *et al.* reportaron para los catalizadores de base de Schiff una conversión de 58% con el catalizador de Fe (III), mayor a 36.6% que fue obtenida con el catalizador de Cu (II). Lo mismo pasó con la selectividad que fue de 70% hacia catecol con el Fe (III) y 60% con Cu (II). Karakhanov *et al.* reportaron que al incrementar la concentración de fenol y el tiempo de reacción, la selectividad disminuye debido a sobre-oxidación [9]. Bania *et al.* encontraron que los catalizadores bis (picolinato) de Cu (II) y de Co (II) fueron selectivos hacia catecol. Además, el incremento de H_2O_2 disminuye la selectividad a catecol puesto que este es oxidado a hidroquinona, mientras que al incrementar la radiación aumenta la selectividad hacia catecol al igual que la rapidez de reacción [10]. Zhou *et. al.* estudiaron el catalizador complejo de Cu (II) injertado en la sílice mesoporosa hexagonal MCM-41 (Material Cristalino Mobil No. 41) obteniendo una

selectividad de ~ 62%, atribuyendo el éxito del catalizador al control molecular de las especies activas así como a la hidrofobización de la superficie del soporte. Lo anterior inspirado en la analogía con metaloproteínas [23].

Está reportado en la literatura que los catalizadores complejos tipo Salen de Co (II) se utilizan en reacciones de oxidación en medio acuoso, usando el oxígeno como reactivo [24]. Se ha comprobado que es un catalizador estable a condiciones de temperatura moderadas y que es reutilizable [5]. Debido a que las temperaturas de reacción para la reacción de fenol están por debajo de los 80°C y que el medio de reacción suele ser agua, resulta atractivo usar catalizadores complejos tipo Salen para esta reacción. Con la hidrólisis del catecol se previene su oxidación a o-quinona [25]. El catalizador Co Salen ha sido reportado como un catalizador eficiente en reacciones de alcoholes y fenoles; presenta estabilidad térmica y puede reusarse sin mostrar una pérdida de actividad significativa [18, 19].

Por otro lado el Cu es considerado un metal disponible, económico y versátil al utilizar diferentes ligandos y condiciones de reacción, lo que lo hace muy útil en síntesis orgánicas. Puede utilizarse en medio acuoso con O₂ como agente oxidante.

Los catalizadores complejos tipo Salen metálicos pueden anclarse a la sílice mediante enlaces covalentes a través de los OH disponibles en la superficie; tienen una estructura estable y han sido utilizados en reacciones de oxidación con derivados de etilbenceno usando como agente oxidante O₂ [8].

De las referencias citadas (Tabla 2) se muestra que en todos los casos se usó ligandos nitrogenados. Los catalizadores complejos Salen metálicos mencionados son bases de Schiff (enlaces C=N presentes) y se les denomina Salen, ya que este es el nombre del ligando (nitrogenado) usado para su síntesis.

En los antecedentes se encontró que los complejos de Fe (III) tienen mayor actividad y selectividad comparado con otros metales [21, 22]. Por lo que se decidió para esta reacción estudiar los complejos Salen de Fe (III), Cu (II) y Co (II) soportados en SiO₂ (soporte comúnmente utilizado), Al₂O₃ y carbón activado. El uso del carbón activado como soporte se seleccionó para proporcionarle hidrofobicidad al soporte [26] y mejorar el desempeño catalítico [23].

Los catalizadores complejos de Fe (III), Cu (II) y Co (II) soportados, han sido poco estudiados a pesar de su actividad. Rajabi *et al.* estudiaron este tipo de catalizadores soportados sobre SiO₂, en reacciones de acetilación de aldehídos a temperatura ambiente y bajo la exposición de radiación de microondas. Reportaron que el catalizador podía ser usado 12 ciclos sin tener una pérdida significativa de su actividad [7].

2.2 Síntesis de DFF

El producto de la deshidratación ácida catalizada a partir de carbohidratos de 6 carbonos, HMF; es considerado una versátil plataforma química. Éste puede ser usado para la síntesis de compuestos de química fina, productos farmacéuticos, polímeros y combustibles líquidos [27]. Actualmente es bien conocida la síntesis de HMF a partir de carbohidratos, ya que se han desarrollado varias metodologías para su obtención [28-31]. Recientemente, el 2,5-diformilfurano (DFF), uno de los productos de la oxidación de HMF, ha atraído la atención ya que no sólo puede ser usado como monómero en la producción de materiales multifuncionales, sino que también es precursor en la síntesis de farmacéuticos, agentes fungicidas, nematocidas, resinas, etc. Sin embargo, la oxidación selectiva de HMF a DFF en un sistema reusable o reciclable sigue siendo un desafío, además de que en la oxidación también se pueden obtener productos tales como ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA), ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HMFCA), y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA); precursores en la industria de los polímeros.

A continuación se muestra la reacción de HMF para la obtención de DFF (Fig. 16).

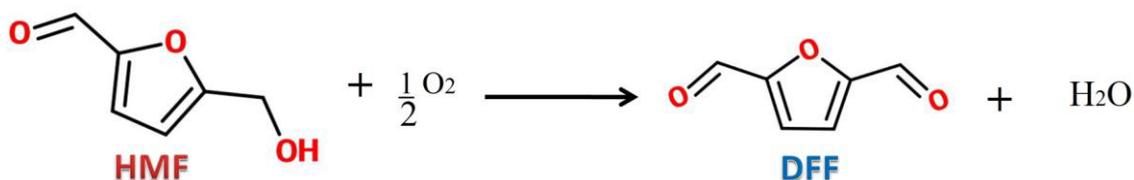


Fig. 16. Reacción de oxidación de HMF.

Tabla 3. Antecedentes de la reacción de oxidación de HMF.

Artículo	Catalizador	Oxidante	Solvente	Promotores	Condiciones de operación	Resumen
Gamez et al 2004 [32]	Complejo Cu(II)/ligando N/TEMPO	Aire	Acetonitrilo (MeCN)/H ₂ O	—	TA(temperatura ambiente)	Proponen un mecanismo de reacción donde TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il)oxi interactúa con el Cu.
Amarasekara et al 2008 [33]	Mn(III) Salen (etilo, ciclohexano, benceno)	NaOCl, H ₂ O ₂ , O ₂ .	Buffer fosfato/CH ₂ Cl ₂	—	TA	Método de oxidación económico con Mn (III) Salen, 89% producción DFF en 24 h a TA. Solvente benceno.
Nie et al 2013 [3]	Ru, Pt, Pd, Rh, Au. Soportes: C, Mg ₂ AlOx, MgO, Al ₂ O ₃ , ZSM-5, TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ .	O ₂	Tolueno, trifluorometil benceno, dioxano, DMSO, DMF, H ₂ O.	—	P _{O₂} = 2 MPa (19.76 atm) T=110°C	Producción 96% DFF, Ru/C, 110°C, 2 MPa O ₂ , tolueno. Soporte inerte.
Antonyraj et al 2013 [4]	Ru/γ Al ₂ O ₃	O ₂	Tolueno, DMF, dioxano, MeCN, etanol, butanol, alcohol isopropílico, MBIK,	—	P _{O₂} = 40 psi (2.72atm) 130°C	99% conversión, 97% selectividad DFF. Después de 5 ciclos de retiro la conversión decrece por debajo de 70% y la selectividad se conserva. Solvente tolueno.
Le et al. 2013 [34]	VO ²⁺ , Cu ²⁺ Soporte carbón sulfonado.	Aire	MeCN	—	Paire = 40 atm 25, 100, 120 y 140°C	Con el incremento de la temperatura aumentó la producción de DFF hasta 98%. 0.93%V-0.26%Cu-CS fue el catalizador con el que se obtuvo un mejor desempeño y estabilidad durante 3 ciclos.
Hansen et al 2013 [11]	CuCl/TEMPO	Aire/O ₂	MeCN, acetona(MeCO ₂), metil isobutil cetona (MIBK), metanol (MeOH), H ₂ O	Etilendiamina (EDA), 2,2'-bipiridina (BIPI), 4,4-dimetilamino piridina (DMAP), BAEA, TAEA	Presión atmosférica a TA y 40-70°C	Se obtuvo un mejor resultado con O ₂ como oxidante, T= 50°C, MeCN, BIPI incrementa la conversión HMF y producción de DFF. 95% Producción DFF en 24h, presión ambiente de O ₂ , TA en presencia de diferentes promotores.
Liu et al 2014 [35]	Fe ₃ O ₄ /Mn ₃ O ₄	O ₂	DMF	—	Presión atmosférica y altas presiones. T= 120 °C	Rendimiento 82.1% DFF, conversión 100% HMF, DMF como solvente.

En la Tabla 3, se muestra la literatura consultada con respecto a la obtención de DFF mediante HMF. Los catalizadores que han sido utilizados hasta ahora para esta reacción son complejos Salen Mn (III) modificados acompañados de O_2 , H_2O_2 y $NaClO$ como agentes oxidantes [33]; el complejo de Cu (II) acompañado de promotores que contienen N además del radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-N-óxido) [32]; catalizadores metálicos (Ru, Pt, Pd, Rh, Au) soportados (Mg_2AlO_x , MgO, Al_2O_3 , ZSM-5, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 y Carbón activado (C)) donde el Ru ha resultado ser el catalizador con el mejor desempeño [3], llevando a cabo la reacción con altas presiones, al igual que los iones VO^{2+} y Cu^{2+} soportados en carbón sulfonado (CS) [34]. También se ha probado la sal CuCl con el radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-N-óxido) y promotores con N en un sistema homogéneo [11]; además del Fe_3O_4/Mn_3O_4 en un medio de N,N-dimetilformamida (DMF) con descargas de O_2 con un flujo de 20 mL/min [35].

Gamez *et al.* [32] usaron bipyridina como promotor, que añadido en pequeñas cantidades (0.25 n(bipyridina):n (Cu) favorecía la conversión de HMF y la producción de DFF con un ligero decremento en la selectividad de DFF, sin embargo, una relación alta de bipyridina y Cu mostró un decremento drástico en la conversión y selectividad. Propusieron un mecanismo de reacción en la que TEMPO (radical) interactúa con el Cu, donde se adsorbe el HMF y promueve la desprotonación para producir DFF.

Amarasekara *et al.* [33] estudiaron la reacción con un complejo Salen de Mn (III) modificado, usando como solvente benceno (compuesto altamente tóxico y conocido

como carcinógeno), como oxidantes NaOCl, H₂O₂ y O₂; reportaron un 89% de producción de DFF en 24h a temperatura ambiente. Reportan el desarrollo de éste catalizador como un material económico, con el que se puede obtener un alto rendimiento de DFF a temperatura ambiente, usando NaOCl como oxidante primario.

Nie *et al.* [3] han utilizado catalizadores metálicos costosos como Ru, Pt, Pd, Rh y Au; de los cuales el que ha tenido resultados sobresalientes con una conversión ~ 30% y una selectividad de DFF entre 96 - 97% es el Ru soportado en carbón activado (inerte) y alúmina (acidez baja). El soporte inerte favorece la síntesis de DFF evitando la degradación y polimerización de HMF sobre la superficie básica o ácida del mismo. De lo anterior, no sólo se tiene la desventaja de utilizar un catalizador costoso sino que también las pruebas fueron realizadas a presiones elevadas (~20 atm) dentro de un reactor autoclave; lo que incrementa aún más el costo del proceso [36, 37] y hace más complicada su operación. Además de llevarse a cabo usando una mezcla de agua y tolueno como medio de reacción, éste último considerado un compuesto tóxico aunque en menor medida que el benceno.

Antonyraj *et al.* [4] emplearon Ru/ γ -Al₂O₃ como catalizador, usando O₂ puro como agente oxidante (2.72 atm) con diferentes solventes a una temperatura de 130°C. El solvente con el que se obtuvo un mejor desempeño fue el tolueno; reportaron 99 % de conversión con una selectividad de 97% hacia DFF. Después de 5 ciclos de reuso la conversión cayó al 70% mientras que la selectividad se mantuvo.

Le *et al.* [34] reportaron que el catalizador con la composición 0.93%V-0.26%Cu-CS fue el que mostró un mejor desempeño y estabilidad durante 3 ciclos y con el incremento de la temperatura a 140 °C aumentó la producción de DFF hasta 98%.

Hansen *et al.* [11] estudiaron el efecto que tenía el uso de diferentes promotores que contienen nitrógeno en la oxidación de HMF a DFF. Observaron que usando pequeñas cantidades de promotores (0.25 n(bipiridina):n (Cu)), el rendimiento se veía favorecido, así como la selectividad a DFF. Además mejoró el desempeño catalítico en sistemas con solventes tradicionales como acetonitrilo, acetona, metil isobutil cetona con excepción de agua [11]. El uso de metil isobutil cetona como solvente es muy interesante, ya que es usado para la extracción de HMF de la reacción de deshidratación a partir de fructosa o glucosa [38], esto podría eliminar el cambio de solvente y unir ambos procesos.

Liu *et al.* [35] probaron el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ obteniendo un rendimiento de 82.1% para la producción de DFF. Este catalizador tiene la ventaja de ser rápidamente separado por un imán permanente y puede ser reusado más de 6 ciclos sin una pérdida significativa de la actividad. Por lo que resulta ser un catalizador prometedor.

Los agentes oxidantes utilizados son principalmente aire y O_2 . Se han probado una serie de solventes y promotores que contienen nitrógeno. En cuanto a las condiciones de operación se han manejado temperatura ambiente y en un rango de 40-

140°C usando presión atmosférica, así como también presiones elevadas cerca de las 20 atm. La selectividad para DFF fue superior a 89%.

Le *et al.* utilizaron como catalizador iones de VO^{2+} y Cu^{2+} soportados sobre carbón sulfonado (CS) y obtuvieron 98% de selectividad para DFF, sin embargo de igual manera se utilizó una presión muy alta de 40 atm [34]. Así como se observó en los antecedentes para la reacción de oxidación de fenol, la necesidad de agregar compuestos promotores y ligandos también se presenta en la reacción de oxidación de HMF, como es el caso de Gamez *et al.* ; donde además se incorpora un radical (TEMPO) para promover la desprotonación del alcohol y producir el DFF [32]. El radical TEMPO también fue utilizado por Hansen *et al.* usándolo en combinación con CuCl como catalizador [11].

Para esta reacción se seleccionó como catalizador el complejo Salen Cu (II), que tiene la ventaja de tener N en su estructura. El mecanismo de reacción esperado es que el oxígeno molecular interactúe con el catalizador formando una especie reactiva que extraerá el protón que se necesita eliminar, formando un radical con el oxígeno de la molécula de HMF que reaccionará para formar DFF [39]. Esta reacción puede ser afectada por una alta basicidad o acidez del soporte [3, 37]. Por lo que se eligió el carbón activado como soporte para evitar dicho efecto, así como también se probará alúmina y SiO_2 . También se evaluará el catalizador complejo Salen Co (II), reportado como un catalizador eficiente en reacciones de oxidación, así como el catalizador complejo Salen de Fe (III) para efectos comparativos.

Los soportes que se utilizarán para este trabajo pueden interactuar con el catalizador complejo Salen metálico (de naturaleza iónica) de la siguiente manera [40]:

SiO_2 : intercambio de cationes débil.

Al_2O_3 : intercambio de cationes y aniones débiles.

Carbón: puede variar sus características e interactuar ya sea formando complejos de transferencia de carga como donador de electrones o como un intercambiador de cationes débil en virtud de grupos óxido de la superficie ácida.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1 Hipótesis

Los catalizadores complejos tipo Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II) soportados sobre SiO₂, Al₂O₃ y carbón activado presentan selectividad hacia la producción de catecol a partir de fenol.

Los catalizadores complejos Salen de Cu (II) y Co (II) presentan selectividad hacia la producción de 2,5-diformilfurano a partir de 5-hidroximetilfurfural.

3.2 Objetivos

Sintetizar los catalizadores complejos tipo Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II) soportados sobre SiO₂, carbón activado y alúmina.

Determinar la cinética de reacción con la finalidad de evaluar el desempeño catalítico para las reacciones de oxidación del fenol y HMF, para la producción de catecol y 2,5-diformilfurano respectivamente.

3.2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar los catalizadores complejos Salen: Co (II), Fe (III) y Cu (II) sobre SiO₂, Al₂O₃, y C.
2. Caracterizar los catalizadores por FTIR, UV-Vis, AA, EDX, Fisisorción de N₂ y SEM.
3. Implementar el método de análisis para seguir los productos de las reacciones de oxidación de fenol y HMF.
4. Realizar pruebas de desempeño catalítico de las reacciones de oxidación de fenol y HMF.
5. Estudiar la cinética de las reacciones de oxidación de fenol y HMF.

3.3 Aportación científica

La aportación científica de este proyecto de tesis es ampliar el conocimiento de los catalizadores complejos Salen metálicos, específicamente de Cu (II), Fe (III) y Co (II); los cuáles han sido principalmente evaluados en reacciones catalíticas homogéneas y con sustratos distintos de fenol y HMF. Se caracterizó ampliamente los catalizadores complejos Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II) soportados. Por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, UV-visible, UV-visible de reflectancia difusa, energía dispersiva de rayos-X, absorción atómica; y por fisisorción de N₂, con la finalidad de conocer sus propiedades y relacionarlas con su desempeño catalítico. Se evaluó la actividad de los catalizadores; empleando un reactor batch bajo condiciones moderadas de operación (medio acuoso, presión atmosférica y temperaturas cercanas a las del medio ambiente) para las reacciones de oxidación de fenol y HMF, donde se usó como agente oxidante aire y H₂O₂ respectivamente (en lugar de agentes oxidantes dañinos para el medio ambiente, así como también se evitó el uso de altas presiones (~ 20 atm) de oxígeno puro; que son condiciones de operación que se reportan con frecuencia para este tipo de reacciones de oxidación). Se determinó la cinética reacción de la oxidación de fenol, la cual fue selectiva hacia catecol y corresponde a una reacción reversible de primer orden bajo las condiciones de estudio. Para la reacción de oxidación de HMF se encontró que la cantidad de H₂O₂ presente es un factor importante en el porcentaje de conversión y selectividad hacia los productos identificados en los que prevalece el anillo furano.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe el método de síntesis de los catalizadores complejos Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II) sobre los soportes comerciales SiO₂, Al₂O₃, y carbón activado (C), así como sobre la sílice sintética SBA-15 (sílice mesoporosa hexagonal). Además de las técnicas analíticas utilizadas para el seguimiento de la síntesis y caracterización de los catalizadores, también se describen las condiciones de operación a las que se llevaron las pruebas de actividad para las reacciones de oxidación de fenol y HMF, las técnicas y métodos analíticos empleados para el seguimiento de la reacción, así como los materiales y reactivos utilizados.

4.1 Síntesis del catalizador complejo metálico tipo Salen

El catalizador se sintetizó siguiendo una metodología previamente reportada por Rajabi *et al.* [5, 8, 41], la cual se modificó de acuerdo a la reacción que se muestra en la Fig. 17. Primero se disolvieron 2 mmoles de salicilaldehído en 200 mL de metanol, después se añadieron 2 mmoles de 3-aminopropiltriétoxilano a la solución, la cual

inmediatamente se tornó de color amarillo. Después de 3 horas de agitación, se añadió 1 mmol del precursor metálico, esto se dejó 3 horas más en agitación observándose que el color cambió de rosa intenso a verde olivo en el caso del cobalto; de verde azulado a verde olivo para cobre y de púrpura a púrpura intenso para el hierro. Enseguida se añadió el soporte y se mantuvo en agitación por 15 horas.

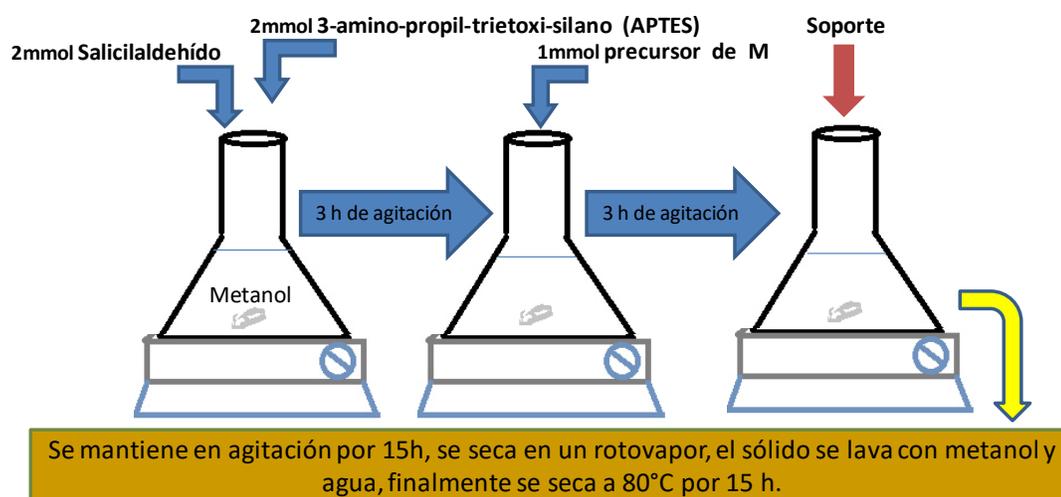


Fig. 17. Diagrama de síntesis del complejo.

Finalmente el sólido obtenido fue lavado con metanol y agua para remover las especies fisisorbidas (hasta que la solución fue incolora) y posteriormente secado a una temperatura de 80-85 °C en un horno convectivo por un periodo de 15 h. En la Fig. 18 se muestra las reacciones que se llevan a cabo para la formación del complejo Salen metálico.

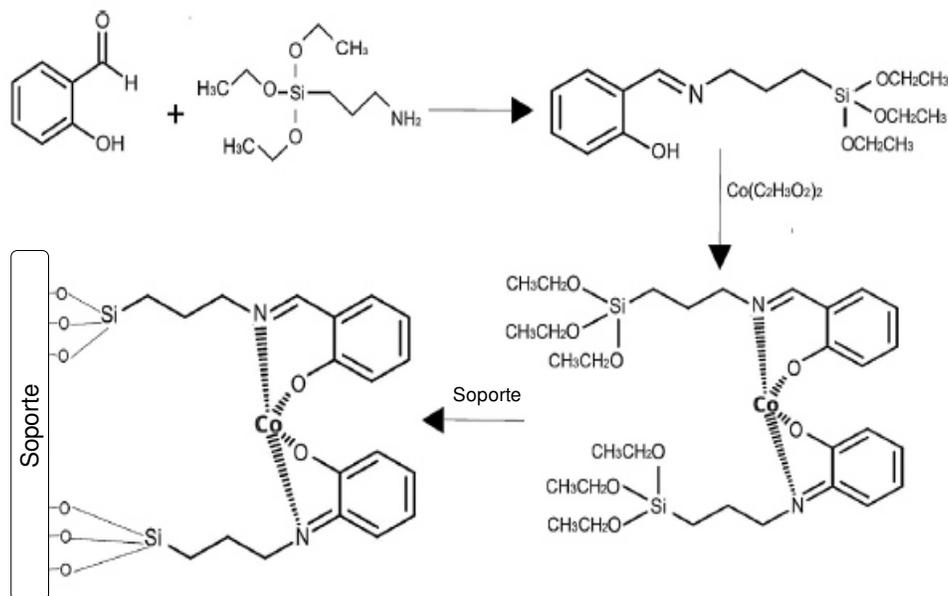


Fig. 18. Reacciones involucradas en la síntesis del catalizador complejo de Co (II) soportado sobre sílice.

Los materiales y reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores fueron los soportes comerciales: sílice SP-120-20-P de DAISO CO., LTD (Awaza, Nishiku, Osaka 550-0011, Japón), Al_2O_3 , CATALOX®SBa-200 ALUMINA de Sasol North America Inc. (Rosebank, Johannesburg, Sudáfrica) y el carbón activado granular de JALMEK CIENTÍFICA (San Nicolás de los Garza, N.L., México). En la síntesis del soporte SBA-15 se empleó el Pluronic P123 y el tetraetil ortosilicato (TEOS) del proveedor Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA), así como HCl y agua desionizada proporcionados por el almacén general de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

En la síntesis del complejo Salen metálico modificado para su anclaje mediante enlaces covalentes, se utilizó salicilaldehído (99%) y 3-aminopropiltriethoxisilano (99%)

para la formación del ligando, además de acetato de cobalto (II) tetrahidratado (>98%), acetato de cobre (II) (98%) y cloruro de hierro (III) hexahidratado como precursores metálicos para la formación del complejo. Los reactivos antes mencionados fueron obtenidos del proveedor Sigma Aldrich. También se empleó metanol (Reactivo ACS 99.8%) de la compañía JB Baker (Central Valley, PA, EUA) como medio de reacción en la síntesis del complejo.

4.2 Síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15

La sílice SBA-15 usada como soporte, se sintetizó de acuerdo a una metodología previamente reportada [42, 43]. Se utilizaron 4 g de Pluronic P 123 (Sigma, Aldrich, EUA, usado como agente surfactante y direccional de la estructura), el cual se disolvió en 118 mL de HCl 2 M en un recipiente de teflón. La mezcla se dejó en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente empleando una plancha de calentamiento, después se calentó la mezcla a 40°C en un baño de etilenglicol/agua (1:1 volumen) por un lapso de 1 h, manteniendo una agitación moderada, para terminar de disolver y homogenizar. Enseguida se agregaron a la mezcla 8 g del precursor de silicio TEOS y se adicionaron 5 mL de HCl 2M, manteniendo temperatura y agitación por 24 h. Después se incrementó la temperatura a 115°C y se mantuvo en agitación por 72 h. El sólido blanco obtenido de la síntesis fue filtrado y lavado con agua desionizada. Posteriormente se sometió a un secado a 120°C por 15 h. Finalmente el sólido fue calcinado en una mufla en presencia de aire a 550 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 1°C/min (Fig. 19).

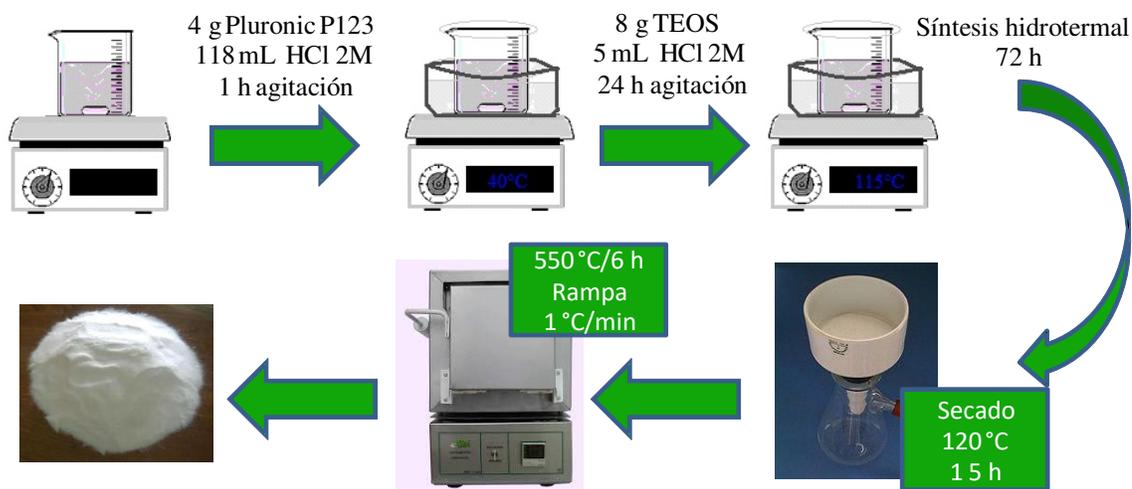


Fig. 19. Diagrama de síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15.

4.3 Caracterización

Se usaron diferentes técnicas de caracterización como espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta visible (UV-vis) y ultravioleta visible por reflectancia difusa (DR-UV-vis), así como difracción de rayos-X (XRD); las cuales fueron usadas para caracterizar y seguir la síntesis del complejo Salen metálico. También se empleó la espectroscopia por absorción atómica (AA) para obtener el contenido metálico en el catalizador, la microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología y la dispersión del complejo sobre el soporte. Además se utilizó fisisorción de nitrógeno para elucidar las propiedades texturales de los catalizadores con SBA-15 como soporte.

4.3.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se analizaron los espectros de infrarrojo de los soportes y de los catalizadores, para determinar los grupos funcionales presentes de acuerdo a las bandas obtenidas, producto de las señales que corresponden a las vibraciones y rotaciones características. Los espectros se analizaron en el rango de infrarrojo medio de 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} , que permite observar las bandas correspondientes a los grupos funcionales de la parte orgánica del catalizador, así como las señales características de los soportes empleados. Las muestras fueron mezcladas con KBr para formar pastillas transparentes y fueron analizadas en un espectrofotómetro de IR (Nicolet 6700) ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la U.A.N.L.

4.3.2. Espectroscopia UV-Visible

Se siguió la síntesis del complejo Salen metálico paso a paso mediante los espectros de absorción por UV-vis para confirmar la metodología antes reportada. Donde se forma una imina y posteriormente el complejo Salen metálico, al darse la coordinación ya sea con el Co (II), Cu (II) o Fe (III) (como es el caso en este proyecto, ya que en la metodología descrita sólo se uso Co (II)) hasta antes de ser anclado. Los espectros de UV-vis fueron obtenidos con un espectrómetro Genesys 10 UV scanning (Thermo Electron Corporation, Madison, WI, EUA), el cual fue operado en la región de 200 – 800 nm, usando cubetas de cuarzo (Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, EUA).

4.3.3. Espectroscopia DR-UV-vis

Los soportes y catalizadores fueron analizados por espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (DR-UV-vis) en el rango de 200 – 800 nm. Los catalizadores complejos Salen metálicos al estar expuestos a la radiación presentan transiciones electrónicas y transferencias de carga del ligando al metal (presentes en el complejo), así como evidencia del anclaje del complejo en el soporte, debido a la posición de las bandas. Los espectros UV-Vis de los sólidos fueron obtenidos en el espectrofotómetro con esfera de integración (Nicolet Evolution 300 PC EVOP068001) ubicado en el Laboratorio de Materiales II de la Escuela de Graduados, FCQ, U.A.N.L.

4.3.4. Difracción de rayos-X (DRX)

Se analizaron los catalizadores por DRX, así como también los soportes para fines comparativos para observar la fase cristalina en el caso de la alúmina y también para conocer si hay algún efecto en el soporte debido al anclaje del complejo Salen metálico.

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Servicios Profesionales de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos-X, Panalytical X'Pert Pro diffractometer (Panalytical, Almelo, Overijssel, Países Bajos). Las condiciones a las que se realizaron los análisis fueron: escala 2θ , desde 5° hasta 90° , con tamaño de paso 0.001° y un tiempo de paso de 4 segundos a una temperatura 25°C .

4.3.5. Análisis elemental

4.3.5.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos- X (EDX)

El análisis elemental por EDX se llevó a cabo para los catalizadores complejos Salen de Co (II) sobre los diferentes soportes al igual que para los soportes, donde se confirma la presencia de cobalto en los catalizadores, así como su ausencia en los soportes. Además se observó cómo es la dispersión del complejo sobre el soporte. El análisis se realizó usando el software de EDS Espirit QUANTAX 1.9 (Bruker).

4.3.5.2 Espectroscopia de absorción atómica (AA)

Los catalizadores se analizaron por espectroscopia de absorción atómica para conocer el contenido de cobalto, hierro y cobre por gramo de catalizador, según el caso.

Primero se analizaron los catalizadores con cobalto y posteriormente que se decidió continuar trabajando con los catalizadores con SBA-15 como soporte; se prosiguió con el análisis para los catalizadores complejos Salen de Co (II), Cu (II) y Fe (III) sobre SBA-15.

Para su análisis los catalizadores se sometieron a una digestión ácida (metodología confidencial del Laboratorio de Servicios Profesionales, FCQ, UANL) donde se extrae del metal de interés para después realizar las mediciones en el equipo de espectroscopia de absorción atómica; las cuales se realizaron en el AA Scan 1 Thermo Jarrell Ash (Franklin, MA, EUA) usando una lámpara de cátodo hueco como fuente de luz. Para el análisis de Co se utilizó la lámpara No.: 62928/62928-02,

corriente de la lámpara: 3 mA, operando en background Smith Hiefje (la señal se empareja a la intensidad del background), λ : 240.7 nm, paso de banda: 0.3 nm, quemado del cabezal: trayectoria larga, flama de aire-acetileno. Sensibilidad de absorbancia 0.044 = 1% de absorción alrededor de 0.05 $\mu\text{g/mL}$ para el instrumento con los parámetros descritos. El estándar de 1.2 $\mu\text{g/mL}$ de Co da una lectura aproximada de 0.1 A. Rango lineal de Co: lineal arriba de la concentración de 5.0 $\mu\text{g/mL}$ (usando solución acuosa y los parámetros instrumentales descritos arriba). En el caso de Cu se utilizó la lámpara No.: 63041/63041-02, corriente de la lámpara: 2.5 mA, operando en background Smith Hiefje (la señal se empareja a la intensidad del background), λ : 324.7 nm, paso de banda: 1.0 nm, quemado del cabezal: trayectoria larga, flama de aire-acetileno. Sensibilidad de absorbancia 0.044 = 1% de absorción alrededor de 0.03 $\mu\text{g/mL}$ para el instrumento con los parámetros descritos. El estándar de 0.7 $\mu\text{g/mL}$ de Cu da una lectura aproximada de 0.1 A. Rango lineal de Cu: lineal arriba de la concentración de 4.0 $\mu\text{g/mL}$ (usando solución acuosa y los parámetros instrumentales descritos arriba). Para Fe se usó la lámpara No.: 62810/62810-02, corriente de la lámpara: 3.0 mA, operando en background Smith Hiefje (la señal se empareja a la intensidad del background), λ : 248.3 nm, paso de banda: 0.3 nm, quemado del cabezal: trayectoria larga, flama de aire-acetileno. Sensibilidad de absorbancia 0.044 = 1% de absorción alrededor de 0.04 $\mu\text{g/mL}$ para el instrumento con los parámetros descritos. El estándar de 1.0 $\mu\text{g/mL}$ de Fe da una lectura aproximada de 0.1 A. Rango lineal de Fe: lineal arriba de la concentración de 5.0 $\mu\text{g/mL}$ (usando solución acuosa y los parámetros instrumentales descritos arriba).

4.3.6. Fisisorción de nitrógeno

Se caracterizaron las muestras por fisisorción de N₂ para obtener las propiedades texturales de los diferentes catalizadores, debido a que éstas se relacionan con su actividad.

El área superficial específica se puede calcular con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de isothermas de adsorción de N₂. Con el método de BJH (Barret-Joyner-Halenda) se obtienen las distribuciones de tamaño de poro.

Las muestras fueron analizadas en un equipo de Quantachrome Instruments, ubicado en el Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la U.A.N.L., usando una temperatura de desgasificación de 77 K.

4.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

Los catalizadores y soportes fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología presente. Además de obtener los tamaños de partículas presentes y en el caso del SBA-15, confirmar la síntesis de este material al observarse los canales hexagonales característicos y comparar las mediciones de los poros con los valores obtenidos a partir la técnica de fisisorción de nitrógeno. Las muestras fueron analizadas por el microscopio electrónico de barrido Hitachi STEM-5500 (Hitachi High Technologies, Chiyodaku, Tokio, Japón).

4.4 Métodos analíticos para el seguimiento de las reacciones de oxidación

4.4.1. Seguimiento de la reacción de oxidación de fenol por la técnica de Cromatografía electrocinética micelar (MEKC)

Los estándares analíticos usados para las mediciones fueron: fenol (cristales), hidroquinona y catecol (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, EUA). Para la preparación del electrolito empleado en la separación electroforética se utilizó ácido bórico (Mallinckrodt Chemicals, St. Louis, MO, EUA), dodecilsulfato sódico (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, EUA), tetraborato de sodio decahidratado (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, EUA) y acetonitrilo (EMD Millipore, Billerica, MA, EUA). Las soluciones acuosas se prepararon con agua desionizada (18 MΩcm) producida con el equipo BarnsteadTM NanopureTM system (Thermo Scientific, Waltham, MA EUA).

Para seguir la reacción de oxidación, el sustrato (fenol) y los principales productos (catecol e hidroquinona) fueron separados por MEKC, siguiendo un procedimiento previamente descrito. Se utilizó el equipo de electroforesis capilar Beckman-Coulter P/ACE MDQ (Fullerton, CA, EUA) y capilares con recubrimiento de poliamida (50 μm diámetro interno × 375 μm diámetro externo × 57 cm de largo (Polymicro Technologies, Phoenix, AZ). El electrolito usado para la separación consistió en 10 mM de buffer borato, 50 mM dodecilsulfato sódico y 20% v/v de acetonitrilo. La adquisición de los datos se llevó a cabo usando el software Karat 32 (Beckman-Coulter, Fullerton, CA, EUA) y una computadora. Las muestras fueron introducidas dentro del

capilar por 5 s, con una presión de inyección de 0.5 psi (~6.5 nL) y posteriormente separadas por MEKC con la aplicación de un potencial de 15 kV a una temperatura controlada de 25°C. Se utilizó un detector UV con una $\lambda = 214$ nm, la ventana del capilar se localizó a 50 cm de la entrada. La solución electrolito fue preparada diariamente y desgasificada (en un baño de ultrasonido 2510 Branson) durante 10 min antes de ser usada. El capilar fue acondicionado diariamente haciendo pasar una secuencia de enjuague con 0.1 M de NaOH (5 min/20 psi), agua desionizada (5 min/20 psi), metanol (5 min/10 psi), agua desionizada (5 min/20 psi) y electrolito (10 min/10 psi). Entre cada análisis, el capilar se limpió haciéndole pasar electrolito por el capilar durante 5 min a 20 psi. Al final de cada día de trabajo, el capilar se limpió haciéndole pasar una solución 0.1 M NaOH (2 min/20 psi), agua desionizada (10 min/20 psi), metanol (2 min/20 psi), agua desionizada (5 min/20 psi) y finalmente secando con aire (10 min/20 psi). El capilar siempre se guardó seco. Aunque este procedimiento aumenta la reproducibilidad de día con día y de capilar a capilar, se presentaron pequeños corrimientos (de algunos cuantos segundos) en los tiempos de migración, lo cual se considera una variación normal. Por la misma razón cada serie de experimentos se realizaron el mismo día con el mismo capilar.

El muestreo se realizó tomando 500 μL de la solución de reacción (llevada a cabo en buffer de borato $\text{pH} = 7.15 \pm 0.5$) y centrifugando para remover el catalizador. Después se tomó 140 μL de esta muestra para introducirla en un vial (de los que se usan normalmente en cromatografía con una capacidad de 1.4 mL) con 1260 μL del buffer empleado para la separación por MEKC; dicha solución fue desgasificada durante 15 min antes de su análisis.

4.4.2. Seguimiento de la reacción de oxidación de HMF por la técnica de Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)

Los estándares analíticos que se utilizaron fueron 5-hidroximetil furfural, 2,5-diformilfurano, ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA), ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HMFCA) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) 97% (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, EUA). La fase móvil utilizada fue 5 mM H₂SO₄ en agua desionizada, la cual fue previamente filtrada y desgasificada en el ultrasonido. Las soluciones acuosas con los estándares mencionados para el desarrollo del método de separación por HPLC fueron preparadas también con agua desionizada. Se utilizó el equipo HPLC Perkin con la columna marca Biorad de la línea de columnas a base de resina, Aminex HPX-87H 300 x 7.8 mm (resina iónica de hidrógeno, copolímero sulfonado divinilbenceno-estireno como soporte, tamaño de partícula 9 µm).

La columna se acondicionó previamente antes de realizar los análisis, haciendo pasar fase móvil a través de ella (1.2 mL/ min) hasta que el cromatograma mostraba una línea base sin picos ni ruido. Después se proseguía a realizar la inyección de la muestra, la cual se efectuaba de manera manual cuando el display marcaba 0.2 min, para que los tiempos de migración fueran los mismos para cada inyección. Se inyectaba 3 veces consecutivas la cantidad de 25 µL para tener un exceso y asegurar que la cantidad de cada inyección fuera la misma. El método empleado consistió en una corrida con duración de 30 min, un flujo de 1.2 mL/min, temperatura ambiente; usando la fase móvil previamente descrita. Se utilizó un detector UV con una $\lambda = 250$ nm. Al final de cada día

de trabajo, el capilar se limpió haciendo pasar fase móvil. Igualmente como en el caso de los análisis por MEKC, se presentaron pequeños corrimientos en los tiempos de migración lo cual se considero una variación normal.

El muestreo se realizó tomando 500 μL de la solución de reacción (llevada a cabo en agua desionizada) y centrifugando para remover el catalizador (6000 rpm durante 1 min).

4.5 Evaluación de la actividad de los catalizadores complejos Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II)

Se evaluó la actividad y selectividad de los catalizadores complejos Salen de Co (II), Fe (III) y Cu (II) en las reacciones de oxidación de fenol y HMF; bajo condiciones moderadas y temperaturas cercanas a las del medio ambiente. Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y 30 °C para fenol y HMF respectivamente, para posteriormente ser evaluadas a diferentes temperaturas con una temperatura máxima de 60°C para la oxidación del fenol y de 40°C para la oxidación de HMF. Esto con la finalidad no sólo de observar el efecto de la temperatura sino de hacer un estudio cinético para cada una de las reacciones.

4.5.1. Condiciones de operación de las pruebas de actividad

4.5.1.1 Oxidación de fenol

Para la evaluación de la actividad de los catalizadores propuestos, se llevó a cabo la oxidación de fenol en un reactor batch con un volumen de 20 mL, el volumen de reacción fue 15 mL y se burbujeó aire como agente oxidante para la activación del catalizador. La reacción se mantuvo en agitación a 800 rpm, para estabilizar el sistema, se burbujeó aire desde 15 min previos a la adición del catalizador (0.02 g). Para todos los casos, el flujo de aire se mantuvo constante hasta el final del experimento (~5 h). La reacción se llevó a cabo con una concentración inicial de fenol 0.6 mM en buffer de fosfato (pH = 7). En todos los casos, se tomó 0.1 mL de la muestra (cada 5-10 minutos en la primera hora de reacción y posteriormente los tiempos se fueron alargando) y se analizó de inmediato para obtener información cinética de los pasos iniciales del proceso catalítico. Para fines comparativos se realizaron algunos experimentos usando además del aire, H₂O₂. Por lo que se utilizó H₂O₂ 35% grado técnico (Columbus Chemical Industries, Columbus, WI, USA) el cual fue añadido (0.1458 mL) inmediatamente después del catalizador. En la Fig. 20 se muestra el sistema de reacción para la oxidación de fenol.



Fig. 20. Sistema de reacción para la oxidación de fenol.

4.5.1.2 Oxidación de HMF

La reacción de oxidación de HMF se llevó a cabo en un matraz de una capacidad de 125 mL, el cual cuenta con una columna refrigerante para evitar la pérdida del HMF y se burbujeó el aire mediante una pieza con agujas de jeringa (previamente limadas de la punta). La reacción se estudió con una concentración inicial de 0.4 mM de HMF (seleccionada en base a las pruebas realizadas previamente en la oxidación de fenol usando este tipo de catalizadores), volumen de reacción de 50 mL, burbujeando aire de la manera antes descrita (desde 15 min antes de iniciar la reacción) con un flujo de 200 mL/min, se añadieron 0.05 g de catalizador. También se utilizó H_2O_2 como agente oxidante sin utilizar aire. Finalmente las condiciones de reacción fueron las siguientes: volumen de reacción de 50 mL, concentración inicial de HMF 0.4 mM, 100 μL H_2O_2 al 30 % p/V y 0.05 g de catalizador a presión atmosférica. La reacción se mantuvo con

una agitación de 500 rpm durante el tiempo de reacción (~24 h). El muestreo se llevo a cabo de la siguiente manera: se tomaron alícuotas de 500 μL durante 24 h (los primeros 3 minutos las pruebas fueron tomadas cada 30 segundos, después cada minuto, cada 5 minutos y fue incrementándose el tiempo conforme se iba estabilizando la reacción). De las alícuotas de 500 μL , se tomaron 75 μL , los cuales se inyectaron en el equipo de cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) para sus análisis. En la Fig. 21 se muestra el sistema de reacción utilizado que consta de un matraz bola con un volumen de 125 mL con reflujo para evitar la volatilización (con las pruebas preliminares, burbujeando aire como agente oxidante se observó que el HMF tendía a hacer burbujas y podría volatilizarse por arrastre), el cual se puso dentro de un baño de agua con temperatura controlada, la cual fue monitoreada mediante un sistema previamente desarrollado en Labview.



Fig. 21. Sistema de reacción para la oxidación de HMF.

4.5.2. Obtención de parámetros cinéticos y ajuste de modelos cinéticos a partir de los datos experimentales.

4.5.2.1 Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de la oxidación de fenol

Los datos experimentales obtenidos a partir de la oxidación catalítica de fenol con aire y el catalizador Co Salen/SBA-15 a 25, 38 y 50 °C, se graficaron y analizaron por medio de la conversión como una función de X_{phe} (fracción molar de conversión de fenol). Se realizó un ajuste con el modelo cinético de una reacción reversible de primer orden (Ecuación 5; donde X_{phe_e} es la fracción molar de conversión en el equilibrio, k_1 es la constante cinética de la oxidación de fenol y t el tiempo) haciendo uso de la herramienta Non Linear Curve Fit del software Origin 6.1, con la finalidad de obtener parámetros cinéticos (k_1 y k_2) que nos permitan conocer más a fondo como se da la reacción de oxidación.

$$X_{phe} = X_{phe_e} - X_{phe_e} e^{-\left[\left(\frac{1}{X_{phe_e}}\right)k_1 t\right]} \quad \text{Ecuación 5}$$

4.5.1.3 Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de la oxidación de HMF

Los datos experimentales obtenidos a partir de la oxidación de HMF con H_2O_2 y el catalizador Cu Salen/SBA-15 a 25, 30 y 40 °C, se graficaron y analizaron por medio de las curvas de concentración contra tiempo. El ajuste se realizó usando como modelos cinéticos las ecuaciones obtenidas a partir del mecanismo propuesto (Fig. 22).

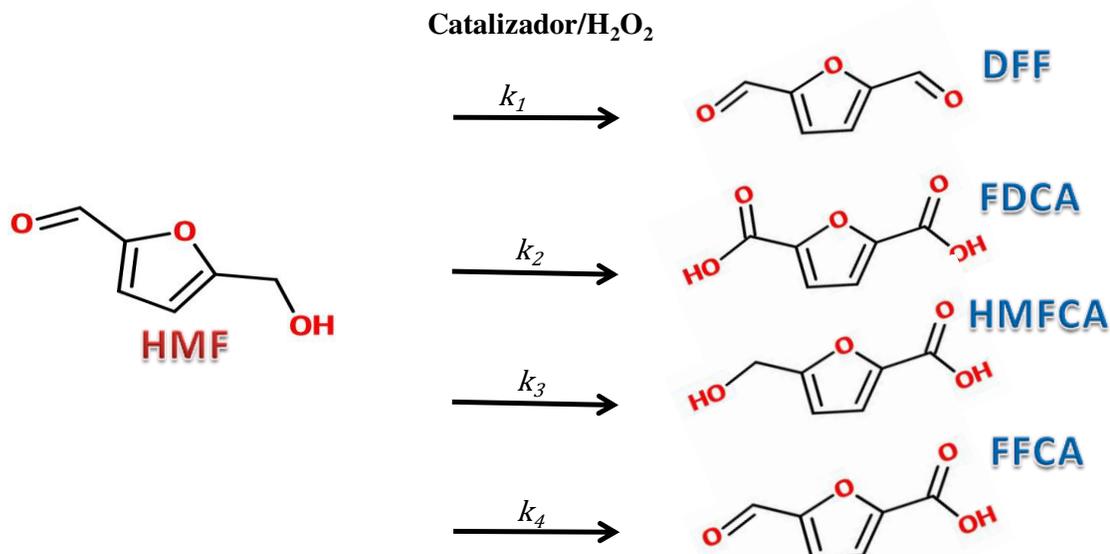


Fig. 22. Mecanismo propuesto para la reacción de oxidación de HMF.

Esto se planteó de acuerdo a la forma de las curvas de concentración obtenidas y lo reportado en la literatura [44]. Se empleó la herramienta Curve Fitting del software Matlab versión R2016a. Lo anterior permitió conocer sobre el comportamiento de la reacción de oxidación de HMF.

4.6 Disposición de residuos

La disposición de residuos se llevo a cabo de acuerdo al reglamento de residuos peligrosos de la F.C.Q. de la U.A.N.L. Las soluciones provenientes de los lavados del catalizador fueron depositadas en el contenedor C (tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados) y las soluciones de reacción en el contenedor E Orgánico (muy tóxico, cancerígeno, orgánico). La síntesis de los catalizadores y las pruebas de reacción fueron realizadas dentro de una campana de extracción que se mantuvo encendida y cerrada mientras se llevó a cabo las pruebas, solamente se abrió la ventana de la campana para la toma de muestras.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización

Los diferentes complejos Salen metálicos (Co (II), Cu (II) y Fe (III)) fueron sintetizados e inmovilizados mediante enlaces covalentes en sílice sintética SBA-15, así como en soportes comerciales; incluyendo sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y carbón activado granular (C). Para el seguimiento de la síntesis y caracterización de los catalizadores, se utilizó la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis), espectroscopia de UV-vis por reflectancia difusa (DR-UV-vis) y difracción de rayos-X (XRD). Los espectros de absorción de UV-vis confirmaron la formación del ligando Salen y su coordinación con el átomo metálico correspondiente. Los espectros de FTIR mostraron la incorporación de los complejos Salen metálicos y el anclaje al soporte fue confirmado por DR-UV-vis. Mediante la espectroscopia de absorción atómica se obtuvo el contenido metálico (proveniente del complejo) sobre el soporte y con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X se observó la dispersión del complejo sobre el soporte. La microscopía electrónica de barrido mostró la morfología de los catalizadores y confirmó

la síntesis de la sílice mesoporosa hexagonal SBA-15, en conjunto con las propiedades texturales obtenidas a partir de la caracterización por fisisorción de nitrógeno.

5.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La Fig. 23 muestra el espectro del catalizador Co Salen soportado en SiO₂, SBA-15, Al₂O₃ y C (carbón activado) (líneas verdes Fig. 23a-d) y los soportes sin complejo para fines comparativos (líneas negras Fig. 23a-d). Los espectros de los catalizadores deberían mostrar una banda particular a 1635 cm⁻¹ atribuida a la vibración de estiramiento $\nu(\text{C} = \text{N})$, con un corrimiento a menor frecuencia en los complejos, indicando la coordinación del nitrógeno azometino [45-47]. Aunque esta banda no se observó debido a un traslapamiento con la banda 1600-1700 cm⁻¹ que corresponde a la deformación de -OH presente en todos los espectros.

Los espectros de los soportes de sílice SiO₂ y SBA-15 (líneas negras en Fig. 23a, b) mostraron bandas intensas y anchas a 1000-1300, 800 y 450 cm⁻¹ asignadas a la estructura de SiO₂, las cuales siguen presentes después de la inmovilización del complejo (líneas verdes, Fig. 23a, b).

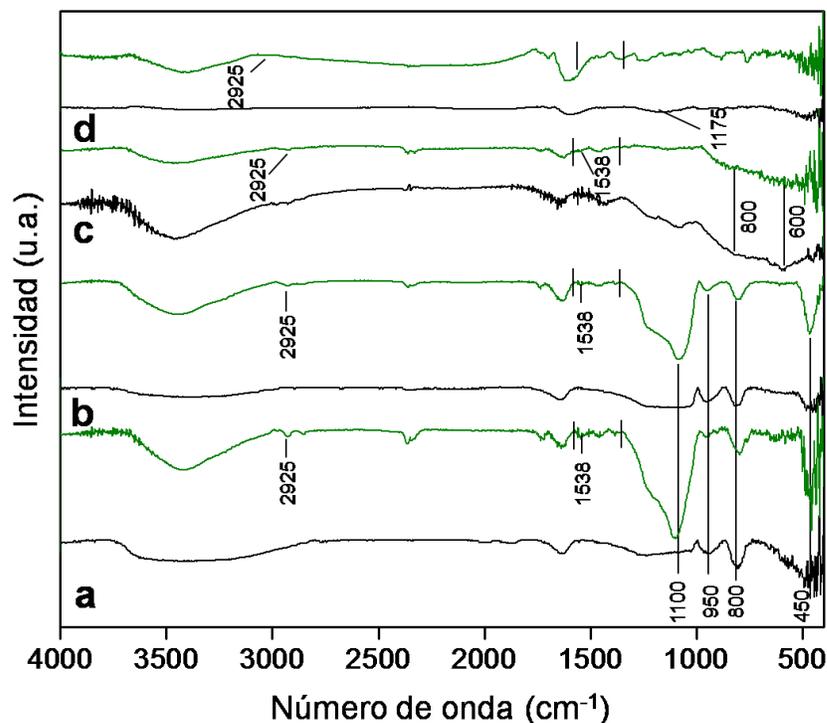


Fig. 23. Espectros de infrarrojo del complejo Co Salen soportado en SiO_2 (a), SBA-15 (b), Al_2O_3 (c) y C (d) en líneas verdes; así como sus respectivos soportes puros (líneas negras).

La banda a 950 cm^{-1} , asociada a los enlaces Si-OH, decrece después de la inmovilización del complejo, lo cual implica que se han consumido grupos -OH debido al anclaje del complejo en la sílice mediante el enlace químico [48]. La alúmina mostró una banda intensa y ancha a 800 y 600 cm^{-1} (líneas negra y verde Fig. 21c), las cuales se deben a las vibraciones de AlO_4 y AlO_6 correspondientes a coordinaciones tetraédricas y octaédricas respectivamente, las cuales están presentes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura. Las bandas en el rango de $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ presentes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura pueden ser atribuidas a compuestos remanentes de los precursores de la alúmina comercial. El carbón activado (Fig. 23d, línea negra) presentó una banda a 1175 cm^{-1} correspondiente a la contribución de los grupos que involucran oxígeno, como C-O, C-O-C y $\text{CH}_3\text{-CO-O}$ [49]. Para todas las muestras, los espectros mostraron una banda ancha entre $2900\text{-}3800$

cm^{-1} que corresponde a las vibraciones típicas del estiramiento de $-\text{OH}$, la cual es menos ancha después de la incorporación del complejo. La muestra nombrada como SiO_2 (descrita por el fabricante como sílice gel) mostró la banda más ancha debido a la gran cantidad de grupos OH , los cuales favorecen el anclaje del complejo.

Una vez que el complejo fue anclado, se observó la aparición de una pequeña banda a 2925 cm^{-1} debido a las vibraciones alifáticas C-H , mientras que las bandas $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ pueden estar relacionadas a la existencia de los ligandos orgánicos. La banda a 1538 cm^{-1} se atribuyó a las vibraciones de los grupos azometino (H-C=N), la cual es una banda característica de los ligandos Salen. La diferencia entre los espectros de los soportes y los catalizadores (una vez que se ancla el complejo Salen metálico al soporte) mostraron evidencia del anclaje del complejo; lo cual fue confirmado con los análisis por DR-UV-vis.

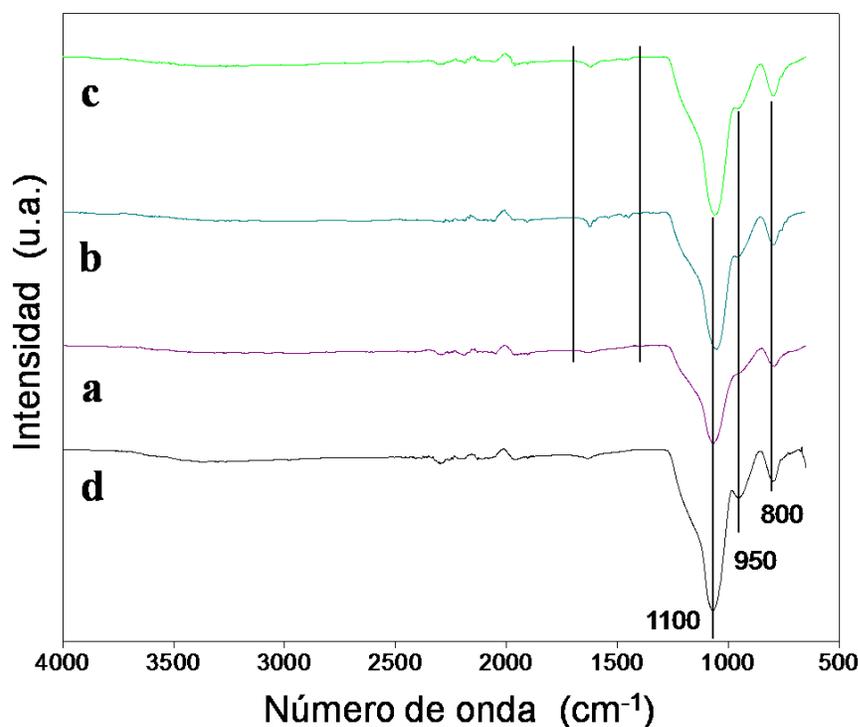


Fig. 24. Espectros de FTIR de Co Salen (c), Cu Salen (b), y Fe Salen (a) sobre SBA-15 y el respectivo soporte puro (d).

En la Fig. 24 se muestran los espectros de infrarrojo de SBA-15 y los catalizadores Fe Salen/SBA-15, Co Salen/SBA-15 y Cu Salen/SBA-15 (los cuales se observan diferentes a los de la Fig. 23, ya que se midieron con reflexión total atenuada; comúnmente conocida como ATR). En los espectros se pueden ver las bandas características del soporte en 1000-1300, 950 y 800 cm^{-1} asignadas a la estructura de SiO_2 , las cuales siguen presentes después de la inmovilización del complejo. De la misma forma que en la figura anterior, aparecen las bandas de 1300-1600 cm^{-1} relacionadas a la existencia de los ligandos orgánicos una vez que se ancló el complejo. Se observó que para el espectro del catalizador de Fe, las bandas asociadas al ligando orgánico no se alcanzan a distinguir, lo cual puede deberse a que para este catalizador se obtuvo una menor carga metálica (de acuerdo al análisis elemental que se describe más adelante).

5.1.2 Espectroscopia de UV-visible (UV-vis)

La Fig. 25 muestra la formación del Co Salen a través de los espectros de UV-vis de las muestras tomadas a diferentes tiempos durante la síntesis. Las bandas que se observaron en el rango de 200-400 nm en la Fig. 25 (c-g) son atribuidas a la transferencia de carga del ligando del tipo $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ [45, 50-52].

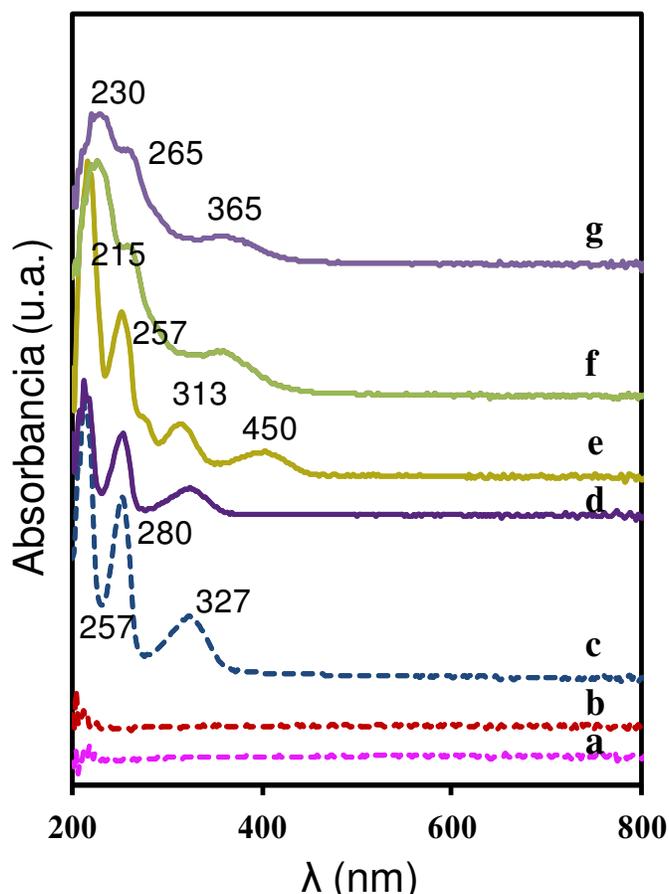


Fig. 25. Seguimiento de la síntesis por UV-Vis del complejo Co Salen. Las líneas punteadas corresponden al acetato de Co (II) (a), 3-aminopropiltrióxosilano (APTES) (b) y salicilaldehído (c). Las líneas sólidas corresponden a la mezcla salicilaldehído-APTES (d), salicilaldehído-APTES después de 3 h de agitación (e), muestra tomada después de 3 h de agitación a partir de que se añadió el acetato de cobalto (II) (f) y después de 15 h más en agitación (g).

El acetato de Co (II) tetrahidratado, 3-aminopropiltrióxosilano (APTES), salicilaldehído y la mezcla de salicilaldehído-APTES fueron disueltos en metanol y después analizados. Para el acetato de cobalto (II) (Fig. 25a) y APTES (Fig. 25b), no se observaron bandas. El salicilaldehído (Fig. 25c) mostró 3 bandas a 257, 280 y 327 nm; al igual que salicilaldehído-APTES (Fig. 25d), pero con un pequeño corrimiento hacia el rojo (2 nm) para la primera banda. Adicionalmente, se observó una disminución en la intensidad de las bandas debido a la presencia del APTES. Una vez que el salicilaldehído entra en contacto con el APTES, se da inicio a la formación de la imina

libre, como evidencia de esto, se observó que la coloración pasa de transparente a amarillo, aunque en el espectro no se logre observar en el comienzo debido a la baja concentración. La muestra tomada después de que el salicilaldehído y el metanol permanecieron en agitación durante 3 h, mostró 3 bandas, a 215, 257 y 313 nm, y una nueva banda que aparece a 405 nm debido a la formación de la imina libre. El espectro f corresponde a la muestra tomada después de 3 h de haber añadido el precursor del cobalto, mostrando 3 bandas, a 230, 265 y 365 nm, así como el espectro g que corresponde a la muestra tomada después de que la solución siguió en agitación por 15 h (con un pequeño corrimiento hacia el rojo (3 nm) para la primera banda).

La última banda a 365 nm se asignó a la transición de transferencia de carga del ligando Salen [53]. Esto indica la formación del ligando Salen y la disminución de la banda que corresponde a la imina libre, una vez que aparece la banda que se atribuye al ligando Salen, confirmando la coordinación de la imina para formar el complejo metálico Salen [54]. Las bandas de absorción características a aproximadamente 450 y 550 nm, atribuidas a la transición de transferencia de carga entre el ligando y el metal se deben a las transiciones del tipo d-d del átomo de Co, las cuales no fueron observadas debido a la baja concentración del complejo metálico Salen, ya que la síntesis es llevada a cabo en un exceso de metanol [53].

En este proyecto, todos los catalizadores fueron preparados siguiendo la misma metodología. La solución de síntesis del complejo se dejó agitando por una noche (15 h) para después retirar el solvente usando un rotavapor. Debido a que las bandas de los

espectros f y g parecen ser casi las mismas, se propone que el tiempo de agitación podría ser reducido y probar si la actividad del catalizador se mantiene.

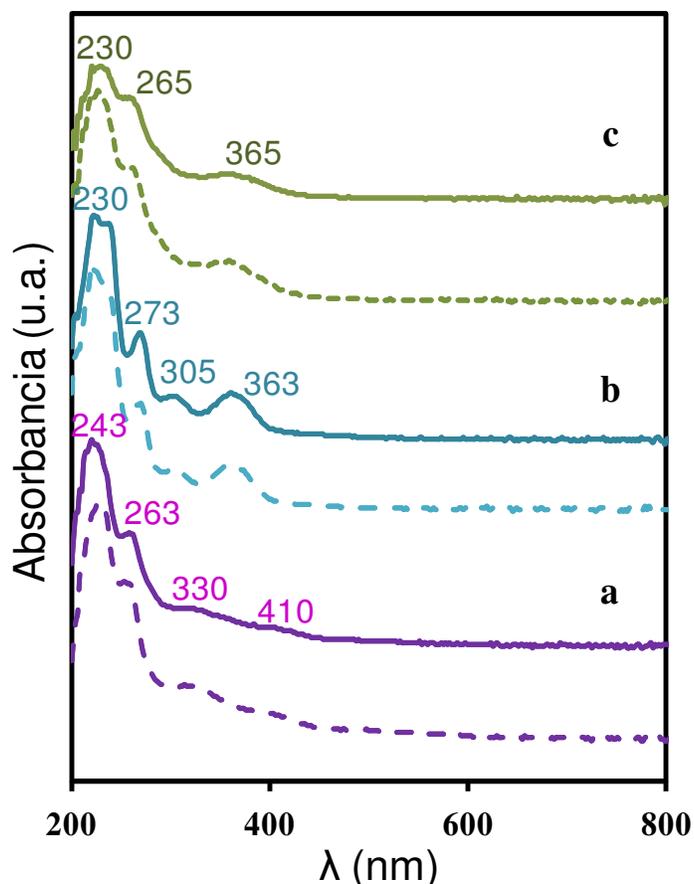


Fig. 26. Espectros de UV-vis de los complejos Fe Salen (a), Cu Salen (b) y Co Salen (c); donde las líneas punteadas corresponden a una muestra tomada después de 3h de agitación luego de añadir el precursor metálico y las líneas continuas después de 15 h adicionales

En la Fig. 26 se comparan los espectros de UV-vis de los diferentes complejos Salen metálicos (Fe (III), Cu (II) y Co (II)), dónde se pueden ver las bandas antes mencionadas para el complejo de cobalto (230, 265 y 365 nm), así como también para el complejo de cobre a 230, 273, 305 y 363 nm. Para el complejo de hierro se observaron dos bandas a 243 y 263 nm junto con dos bandas pequeñas y anchas a 330 y 410 nm. Las bandas entre 230-273 nm se atribuyen a transferencias de carga del tipo $\pi-\pi^*$,

mientras que las bandas 305-365 nm corresponden a transferencias de carga del tipo $n-\pi^*$. La pequeña banda a 410 nm del Fe Salen puede atribuirse a transferencias de carga del ligando con el metal.

5.1.3 Espectroscopia de UV-visible por reflectancia difusa (DR-UV-vis)

En la Fig. 27 se observa la caracterización por espectroscopia DR-UV-vis, que muestra en líneas negras los espectros de los soportes puros y en líneas verdes una vez que el Co Salen es anclado. Los espectros obtenidos para los soportes, son los característicos de acuerdo a la naturaleza de los materiales usados. Después de la inmovilización, se espera que estén presentes bandas de absorción entre 220-380 nm, las cuales son atribuidas a transferencia de carga del ligando del tipo $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ debido al complejo Co Salen; en este caso se observaron bandas entre 260-280 nm y 380-400 nm. La banda de absorción esperada, correspondiente a la transición del tipo d-d aparece alrededor de los 630 nm, lo que indica el anclaje del complejo Co Salen en el soporte [55, 56].

En el caso del carbón activado, no se observaron bandas, lo cual puede ser explicado debido a que el complejo Co Salen ha sido incorporado en una cantidad menor para este soporte (lo cual se confirma en los análisis con AA). Estos resultados son complementarios a los obtenidos por FTIR para confirmar la inmovilización del complejo Co Salen funcionalizado con APTES a través de enlaces covalentes con los grupos funcionales OH de la superficie.

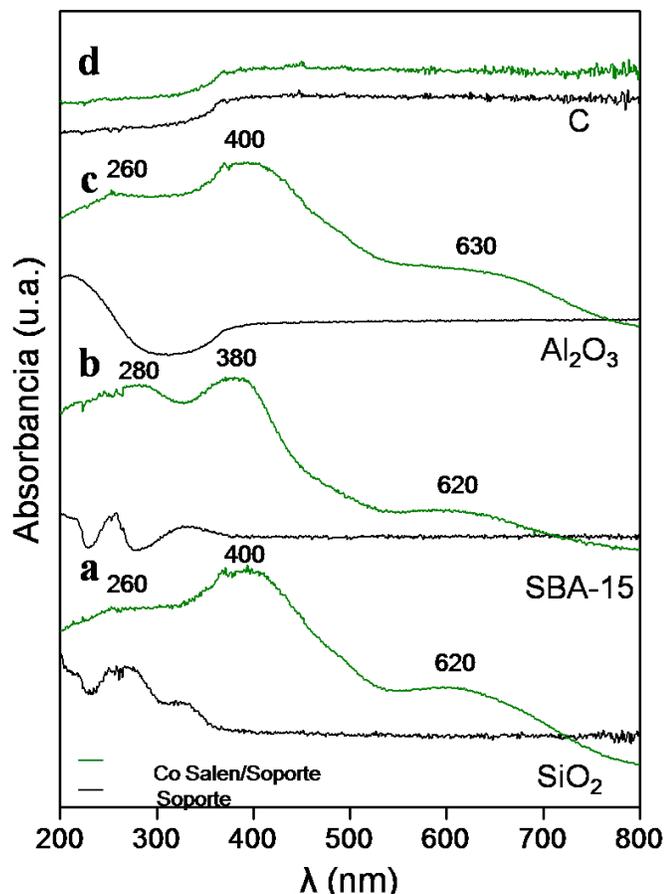


Fig. 27. Espectros de DR-UV-vis del complejo Co Salen soportado (líneas verdes) en SiO₂ (a), SBA-15 (b), Al₂O₃ (c) y C (d) así como de sus respectivos soportes en líneas negras.

En la Fig. 28 se pueden ver los espectros de DR-UV-vis de los catalizadores Co Salen/SBA-15, Cu Salen/SBA-15 y Fe Salen/SBA-15, así como también del soporte puro SBA-15, los cuales exhiben bandas características a 280 nm para Co y 270 nm para Cu y Fe, que son atribuidas a la transición $\pi-\pi^*$ del anillo fenilo del ligando Salen; a 370 nm para Cu y 390 nm para Co y Fe, relacionadas con la transición $n-\pi^*$ del azometino (C = N); se observó un hombro a 460 nm para Co y Cu debido a la transferencia de carga entre el metal y N; además de una última banda a 620 y 650 nm para Co y Cu respectivamente que se atribuye a las transiciones d-d. En el caso del catalizador Fe

Salen/SBA-15, se distinguió un hombro a 500 nm y no se observó la banda cerca de los 600 nm; esto se puede deber a un solapamiento de bandas o bien también puede estar relacionado con un contenido menor del complejo sobre el SBA-15 (lo que se confirma en el análisis elemental). Las bandas mencionadas en las respectivas posiciones son un indicador del complejo metálico que ha sido soportado sobre el SBA-15 [57-59]. Las diferencias en los valores de λ para los diferentes catalizadores pueden deberse a su diferente naturaleza así como a su estructura, ya que los complejos Salen de Co (II) y Cu (II) suelen presentar una estructura cuadrada plana mientras que el complejo Salen Fe (III) se asocia a una estructura piramidal cuadrada [60-62].

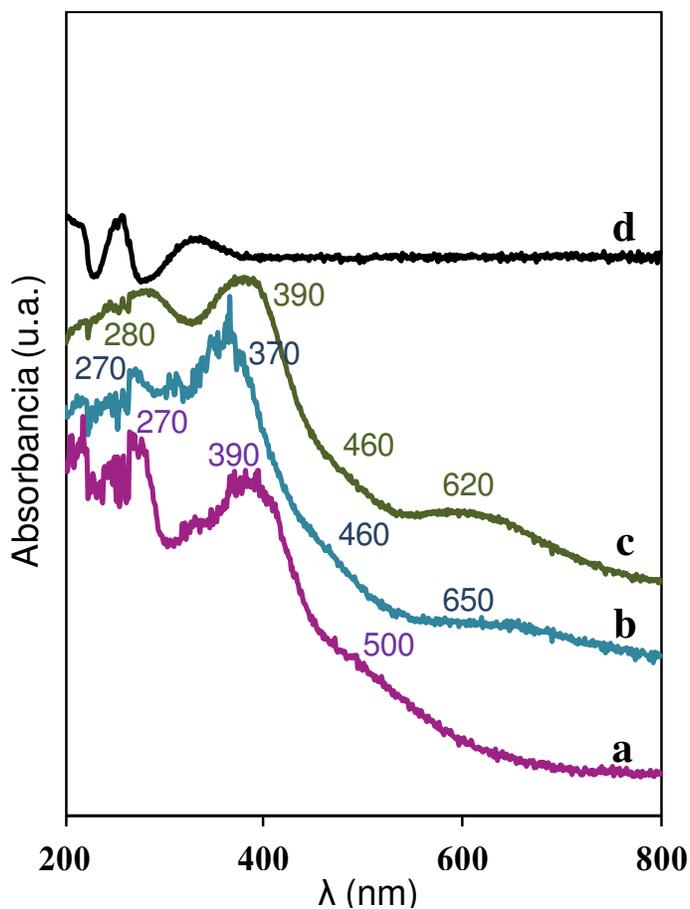


Fig. 28. Espectros de DR-UV-vis de los complejos Salen de Fe (a), Cu (b) y Co (c) soportados en SBA-15, así como del soporte puro (d).

5.1.4 Difracción de rayos-X (DRX)

La Fig. 29 muestra una comparación de Co Salen anclado (líneas verdes) y los soportes puros (líneas negras). Los patrones de difracción de las muestras de sílice, SiO_2 (Fig. 29a) y SBA-15 (Fig. 29b), mostraron una reflexión a 23° (2θ) con un pico ancho característico debido a su baja cristalinidad [63].

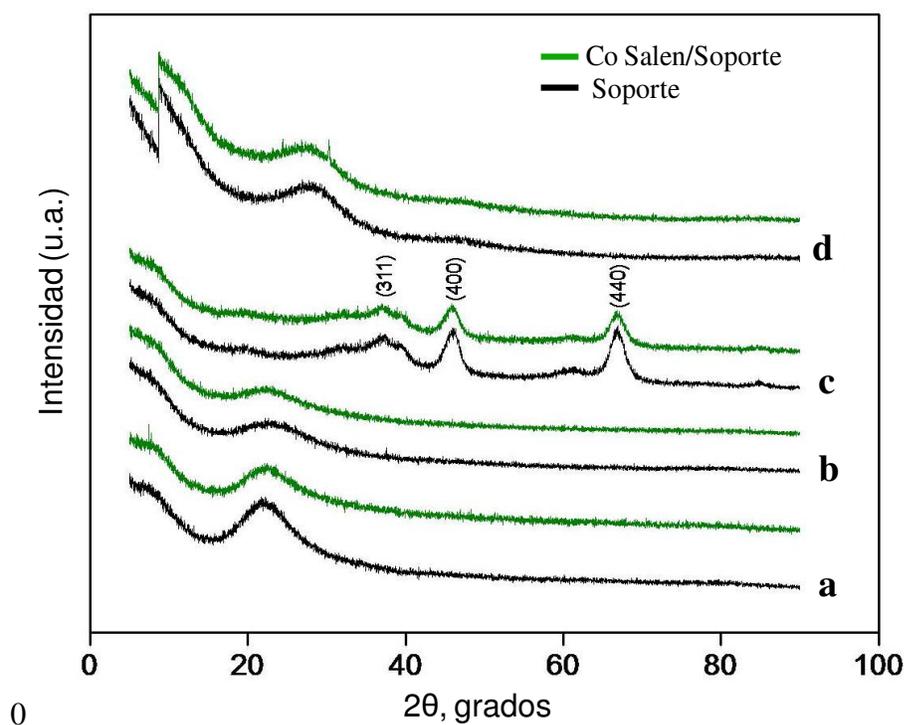


Fig. 29. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores (líneas verdes) Co Salen/ SiO_2 (a), Co Salen/SBA-15 (b), Co Salen/ Al_2O_3 (c) y Co Salen/C (d) así como de sus respectivos soportes (líneas negras).

Los patrones de XRD del C (Fig. 29d) mostraron un pico ancho a 24° (2θ), lo que indica un material no cristalino con una estructura amorfa porosa [64]. En la Fig. 29c se muestra el patrón de difracción de Al_2O_3 con reflexiones a 37 , 46 y 67° (2θ) asociados a los planos (311), (400) y (440) de la fase γ - Al_2O_3 (JCPDS, File No. 10-0425) [65]. Los patrones de difracción una vez que se ancló el Co Salen, mostraron un

decremento en la intensidad y un pequeño corrimiento en los valores 2θ , lo que confirma la inmovilización del complejo Co Salen [51, 66]. Estas modificaciones en los patrones de difracción pueden estar relacionadas a una expansión del parámetro de celda a_0 (en el caso de la Al_2O_3 , que es un material cristalino) como consecuencia del diámetro de poro promedio (D_p) debido a la incorporación del complejo Co Salen [51, 66, 67].

5.1.5 Análisis elemental

5.1.5.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos- X (EDX)

El análisis elemental por EDX se llevó a cabo usando el software Spirit QUANTAX (Bruker). Los resultados del análisis elemental confirmaron la ausencia del complejo Salen metálico en los soportes puros debido a que no se detectó Co, Fe y Cu. La Fig. 30a muestra una partícula esférica de SiO_2 con Co Salen y la Fig. 30b una partícula de SBA-15 con Co Salen anclado, así como sus respectivos espectros con (verde) y sin (rojo) el complejo Co Salen. Como se puede observar, sólo se detectó Si y O en los espectros EDX de las muestras SiO_2 y SBA-15. La carga de cobalto calculada para Co Salen/ SiO_2 , Co Salen/SBA-15, Co Salen/ Al_2O_3 y Co Salen/C es 1.32 ± 0.25 , 1.19 ± 0.32 , 1.18 ± 0.62 y 1.29 ± 1.74 % en peso respectivamente, los cuales equivalen a 0.22 ± 0.04 , 0.20 ± 0.05 , 0.20 ± 0.1 y 0.22 ± 0.29 mmol/g. Estos resultados son comparables con 0.3 mmol/g de catalizador previamente reportado para este tipo de síntesis [5, 7, 8]. De los resultados obtenidos por esta técnica se evidencia una gran heterogeneidad de los catalizadores con los soportes: carbón activado y alúmina; debido a una dispersión deficiente del complejo de cobalto. Un análisis puntual sobre un defecto en una partícula esférica como soporte de Co Salen mostró una carga de cobalto de 0.64

mmol/g de catalizador, lo que sugiere que el complejo se concentra más en las áreas de la partícula con defectos, como agujeros, debido a que el Co Salen se introduce en estos. Las diferencias en la carga de cobalto pueden deberse a las diferencias en la morfología y propiedades texturales de los soportes probados.

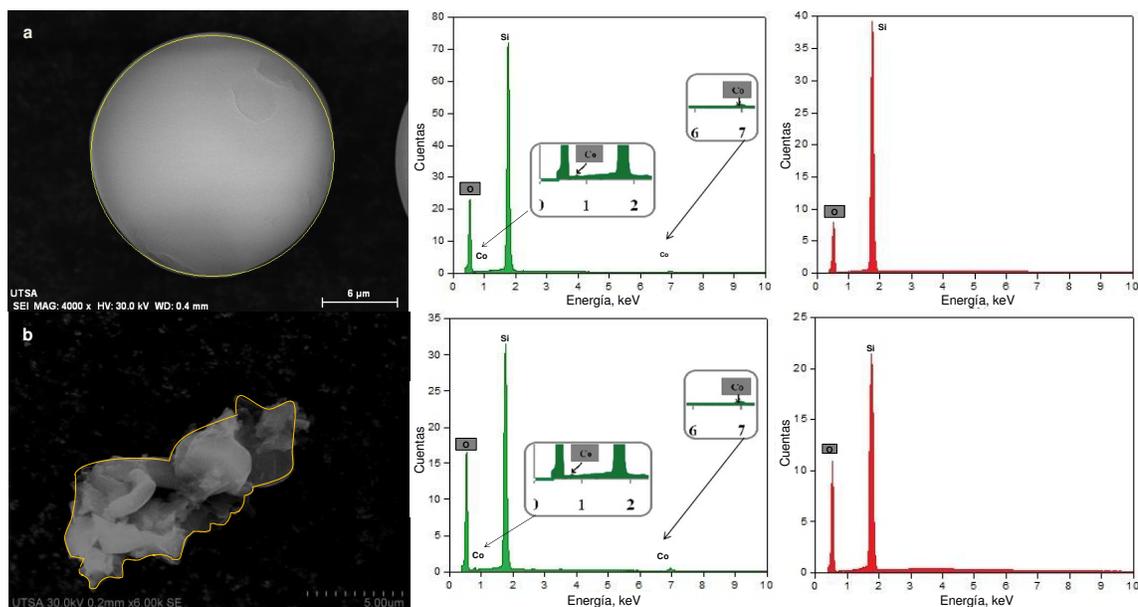


Fig. 30. Micrografía (6 μm) del Co Salen/SiO₂ (a) y (5 μm) Co Salen/SBA-15 (b), así como sus respectivos espectros con el complejo Co Salen anclado (verde) y sin el (rojo).

5.1.5.2 Espectroscopia de absorción atómica (AA)

Los diferentes catalizadores sólidos fueron sometidos a una digestión ácida y luego evaluados por AA; los resultados de la carga de Co en orden descendente fueron 1.30, 1.20, 0.85 y 0.54% en peso para los soportes SiO₂, SBA-15, Al₂O₃, y C, respectivamente (que equivalen a 0.22, 0.20, 0.14 y 0.09 mol/g de catalizador). La razón por la que el soporte SiO₂ presenta un mayor contenido de cobalto puede estar asociada con un mayor número de grupos –OH en la sílice comercial. Debido a que el metal (en este caso Co) es el sitio activo en el catalizador, se espera que el catalizador que tenga el mejor desempeño catalítico sea el que tiene el mayor contenido de Co, así como una

mejor dispersión del mismo sobre el soporte. Después de evaluar el complejo Co Salen con los diferentes soportes en la oxidación de fenol y seleccionar el soporte SBA-15, se prosiguió con el estudio de los catalizadores complejos Salen de Co, Cu y Fe soportados en SBA-15 para la reacción de oxidación de HMF. La Tabla 4 presenta los valores de contenido metálico para los diferentes catalizadores, ya mencionados.

Tabla 4. Contenido metálico, obtenido por AA.

Catalizador	mmol del metal/g
Co Salen/SiO ₂	0.22
Co Salen/Al ₂ O ₃	0.14
Co Salen/C	0.09
Co Salen/SBA-15	0.20
Cu Salen/SBA-15	0.22
Fe Salen/SBA-15	0.18

Una explicación de que la carga metálica (mmol del metal/g) sobre SBA-15 sea Cu > Co > Fe podría estar relacionada a que el radio atómico de Fe (1.72 Å) > Co (1.67 Å) > Cu (1.57 Å). El complejo Cu Salen metálico tendría un tamaño más pequeño (por ser el elemento con el radio atómico menor), lo cual podría estar facilitando en mayor medida el anclaje dentro de los canales hexagonales de SBA-15 y en menor medida para el complejo Fe Salen, por ser el que tiene el radio atómico mayor.

5.1.6 Fisisorción de N₂

En la Tabla 5 se muestra un resumen de las propiedades texturales de los soportes como una comparación general. Como se observa, el área superficial específica obtenida es $C > SBA-15 > SiO_2 > Al_2O_3$. Es bien sabido que se prefiere un área superficial específica grande para su aplicación en catálisis heterogénea, con la finalidad de favorecer la dispersión de la fase activa y tener una mayor superficie que favorezca los procesos de adsorción y desorción, sin embargo una mayor área superficial no siempre garantiza que el desempeño catalítico sea mayor.

Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes

Soporte	S_{BET} (m²/g)	D_p (nm)	V_p (cm³/g)
SiO ₂	300	12.0	1.00
SBA-15	583	3.81	0.67
Al ₂ O ₃	244	6.61	0.55
C	1347	4.08	0.78

La Fig. 31 ilustra las isotermas de adsorción y desorción a 77K para el soporte SBA-15 y los catalizadores Fe Salen/SBA-15, Cu Salen/SBA-15 y Co Salen/SBA-15 que fueron sintetizados. El tipo de isotermas de acuerdo a lo establecido por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), como se puede ver, son tipo IV para todas las muestras; las cuales son características de materiales mesoporosos.

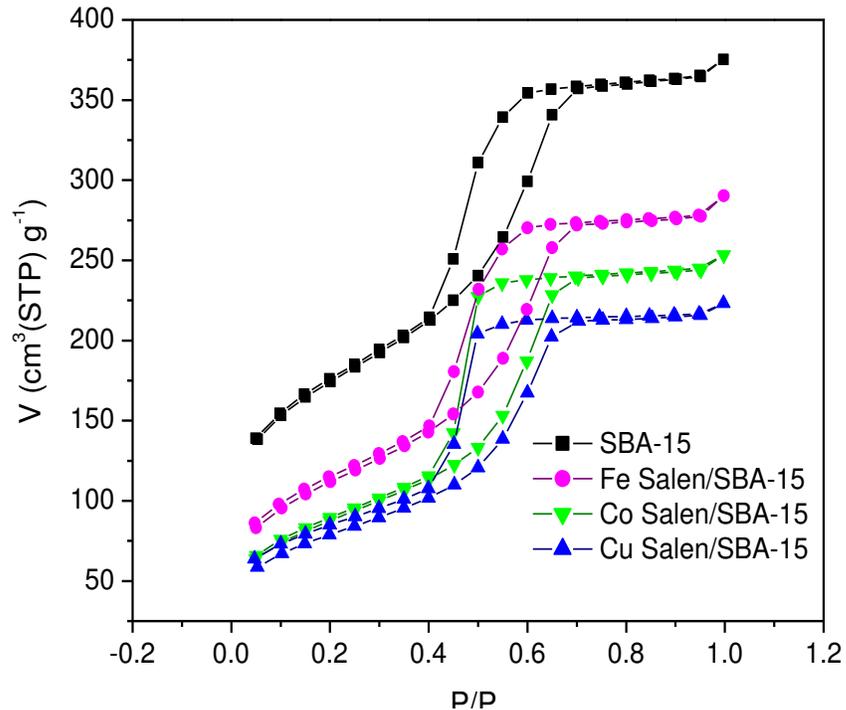


Fig. 31. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para SBA-15 y los diferentes catalizadores.

En las isotermas se observó un paso marcado para el llenado de poros, lo que indica la presencia de una distribución estrecha de tamaño de poro [68, 69]. El ciclo de histéresis mostró un comportamiento similar al tipo H1 y H2 (de acuerdo a lo establecido por la IUPAC); específicamente, el tipo H1 para SBA-15 y H2 para los diferentes catalizadores, sin embargo, para el catalizador Fe Salen/SBA-15 la histéresis fue más parecida a la del SBA-15 (H1); lo que puede estar relacionado con una carga menor de complejo sobre el soporte (lo que se confirmó con el análisis elemental). La histéresis H1 es frecuentemente asociada con materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos con arreglos aproximadamente uniformes y como consecuencia tienden a tener una distribución de tamaño de poro estrecha, mientras que el tipo H2 está más asociada con poros desordenados, donde la distribución de tamaño

de poro y la forma no están bien definidas [70]; esto es probablemente debido a la incorporación del complejo, sin embargo en este caso para todas las muestras se observó una distribución estrecha.

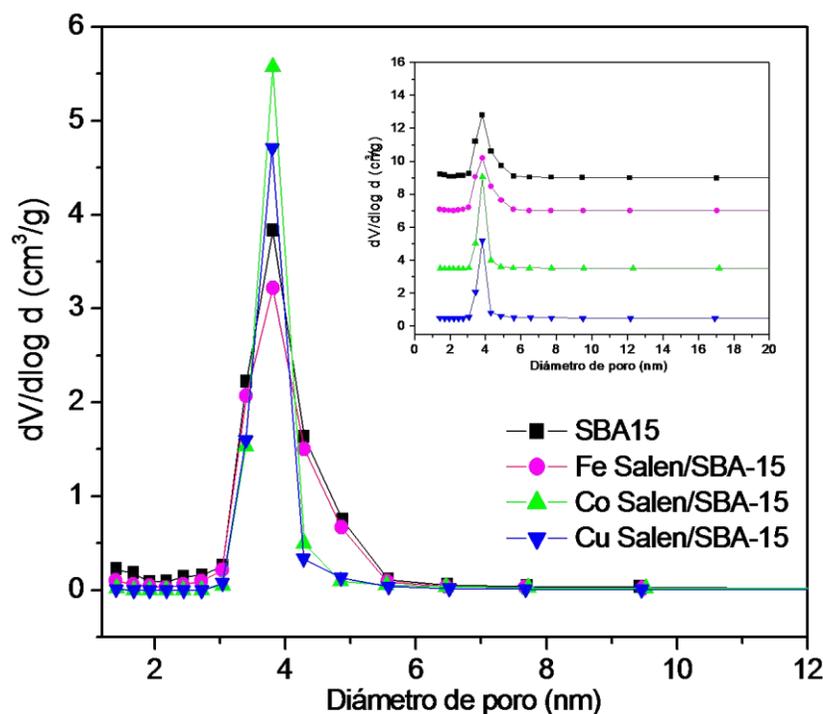


Fig. 32. Distribución del tamaño de poro para SBA-15 y los diferentes catalizadores.

En la Fig. 32, se observa la distribución de poro para el soporte y los diferentes catalizadores donde se puede ver que del lado derecho de la campana, al bajar la curva, hay un pequeño corrimiento hacia la izquierda, más notorio para los catalizadores con Cu y Co. Lo anterior puede estar relacionado a que al incorporarse el complejo en el soporte, éste entra en los poros más grandes disminuyendo el espacio disponible. Por lo que se explica el corrimiento hacia la izquierda, así como también podría estar asociado con un máximo más alto. Por otro lado es bien sabido que la sílica mesoporosa

hexagonal SBA-15 está interconectada con microporos no uniformes [68]; la evidencia de esto se observó a bajas presiones relativas (P/P_0). Inclusive se puede ver un mayor espacio entre las isothermas de adsorción y desorción a bajas P/P_0 para los catalizadores, comparado con el soporte puro, lo cual puede deberse a la formación de microporos durante el secado del catalizador, como consecuencia de la evaporación de moléculas de agua y metanol remanente. Las isothermas de todas las muestras que se observan en la Fig. 31 confirman que los canales del soporte SBA-15 permanecen accesibles [55].

Las propiedades texturales obtenidas del SBA-15 y los diferentes complejos metálicos soportados en dicha sílice, se muestran en la Tabla 6. Para el material SBA-15 se obtuvo un área superficial específica $S_{BET} = 583 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de poro promedio $D_p = 3.81 \text{ nm}$ y volumen de poro $V_p = 0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$; lo que está de acuerdo a lo que se ha reportado previamente por otros autores [69, 71-73]. Después de que se inmovilizó el complejo metálico Salen sobre el SBA-15, no se observó un cambio significativo en el tamaño de poro promedio mientras que el área superficial específica y el volumen de poro mostraron una disminución notable, en orden decreciente de ambas propiedades: $\text{SBA-15} > \text{Fe Salen/SBA-15} > \text{Co Salen/SBA-15} > \text{Cu Salen/SBA-15}$. Lo que implica que el complejo Co Salen fue mayormente injertado sobre el interior de la superficie del soporte mesoporoso [51, 53]. El espesor de la pared podría haberse incrementado cuando el catalizador fue anclado en el soporte, ya que el complejo está mayoritariamente localizado en la superficie interna de los materiales mesoporosos [45]. Cuando el complejo es soportado, la distribución de diámetro de poro es más estrecha que la del SBA-15 puro. El decremento en el volumen de poros y el área superficial

específica después de la inmovilización del complejo, es un indicativo de que el éste fue injertado dentro de los canales de la sílice mesoporosa [53, 56].

Tabla 6. Tabla comparativa de las propiedades texturales del SBA-15 con los diferentes catalizadores complejos Salen metálicos con SBA-15 como soporte.

Soporte	S_{BET}^2 (m²/g)	% Disminución de S_{BET} con respecto SBA- 15	D_p (nm)	V_p^3 (cm³/g)
SBA-15	583	—	3.81	0.6653
Co salen/SBA-15	311	47	3.81	0.2326
Cu salen/SBA-15	278	52	3.80	0.2009
Fe salen/SBA-15	390	33	3.82	0.2515

5.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Fig. 33 muestra la morfología de la sílice comercial (SiO₂) usada como soporte así como del catalizador Co Salen/ SiO₂; el tamaño de partícula es aproximadamente 20 µm, lo que concuerda con lo reportado por el proveedor. Las imágenes de SEM mostraron que la morfología característica se preservó aún después del anclaje del complejo Co Salen. En las micrografías, se observaron algunos defectos en algunas pocas partículas (en forma de hendiduras, como se observa en la partícula de la esquina superior derecha en Fig. 33b), algunas otras mostraron además una cubierta o pequeños agregados de sílice sobre las partículas esféricas (indicadas dentro de los círculos que se muestran en ambas micrografías, Fig. 33); los mismos defectos fueron

observados en la muestra SiO_2 así como Co Salen/ SiO_2 . Lo anterior se atribuye a la síntesis de la sílice y no a la presencia de Co Salen . Los defectos fueron marcados con círculos rojos para SiO_2 y con círculos verdes para Co Salen/ SiO_2 . Esto fue confirmado con el análisis elemental.

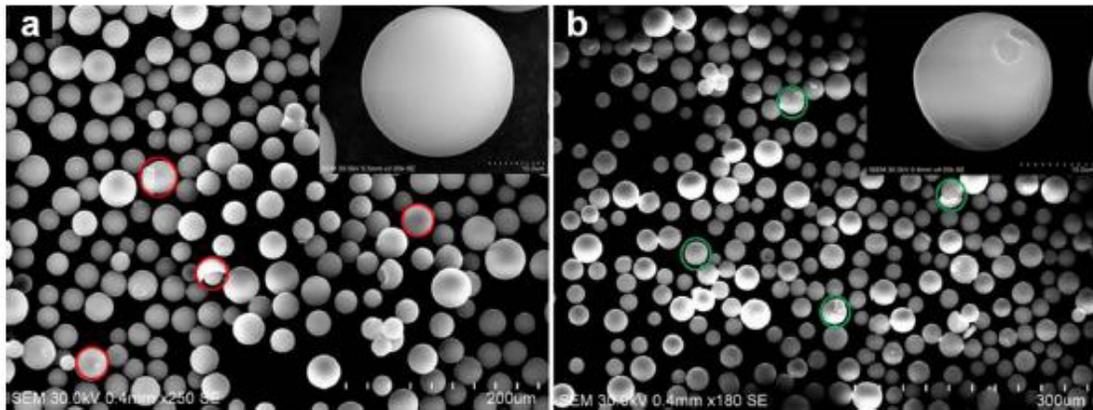


Fig. 33. Micrografías SEM de SiO_2 (a) y Co Salen/ SiO_2 (b).

En la Fig. 34a, se muestra una partícula de SBA-15 con un tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$, la cual se observa con una alta porosidad. En la Fig. 34b (con escala de 200 nm) se alcanza a ver lo que parecen ser canales hexagonales, con poros de aproximadamente 4.4 nm ; en comparación con el valor de 3.81 nm obtenido mediante los análisis por fisisorción de nitrógeno. Esta morfología es característica de este tipo de materiales debido a la síntesis con el surfactante.

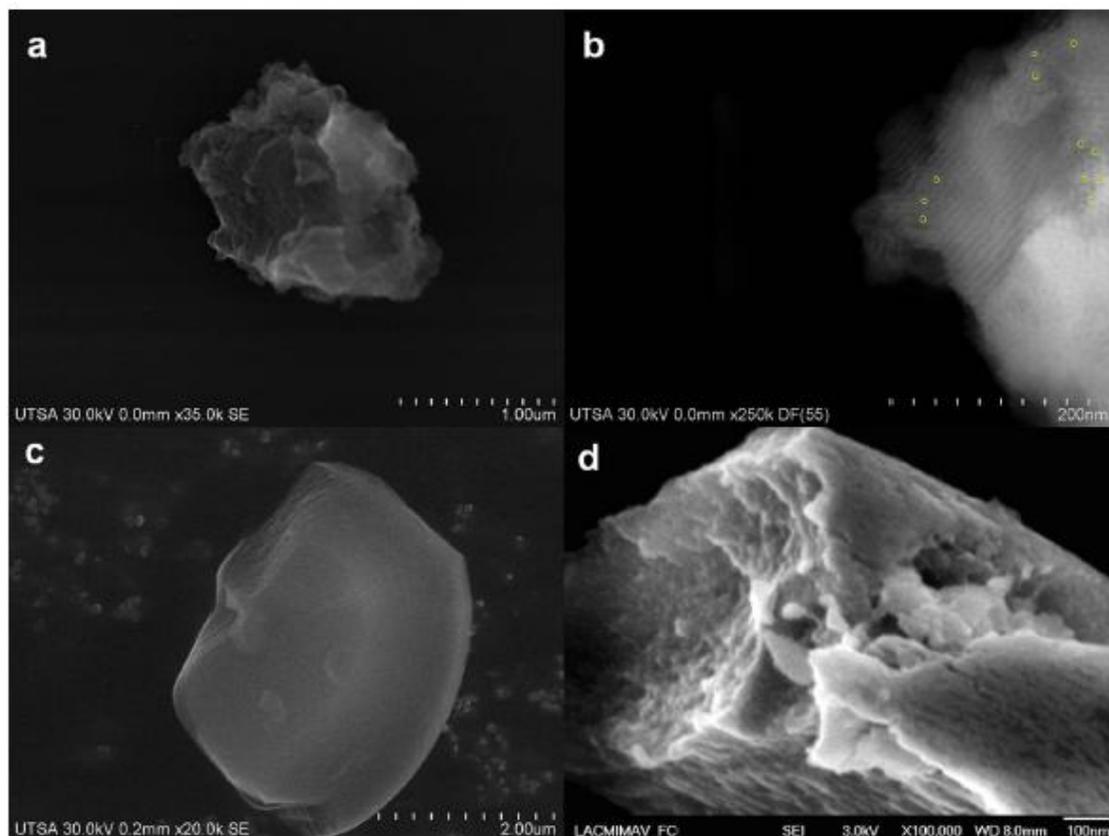


Fig. 34. Micrografías de SEM del soporte SBA-15 a $\times 35000$ (a) y $\times 250000$ (b). Micrografías del catalizador Co Salen/SBA-15 a $\times 20000$ (c) y $\times 100000$ (d).

En la Fig. 34c y 34d, que corresponde a Co/SBA-15, se observaron cambios en la morfología debido a la incorporación de Co Salen; donde se pueden ver partículas más lisas debido a un decremento en la porosidad de las mismas. Los canales hexagonales no se observaron una vez que el Co Salen fue anclado, sugiriendo que el Co Salen entra en los canales y poros (previamente observados para SBA-15), como se confirmó con los análisis de Fisisorción de N_2 . Las partículas lucen lisas debido a que el área superficial específica disminuye. La morfología y gran área superficial del SBA-15 puede promover una mayor carga de complejo, y por tanto, un incremento en el número de sitios activos.

5.2 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores complejos

Salen de Co (II), Cu (II) y Fe (III) soportados.

La actividad catalítica fue evaluada en la oxidación de fenol y la oxidación de HMF. Las mediciones se llevaron a cabo por las técnicas cromatográficas MEKC y HPLC respectivamente.

5.2.1 Oxidación catalítica de fenol

La actividad catalítica del complejo Co Salen soportado en sílice comercial (Co Salen/SiO₂), sílice sintética (Co Salen/SBA-15), alúmina (Co Salen/Al₂O₃) y carbón activado (Co Salen/C) fueron probados en la oxidación de fenol. La reacción se llevó a cabo en medio acuoso a pH= 7; esto ha sido establecido por otros autores que reportan que la actividad se incrementa cuando se incrementa el pH a condiciones moderadas o neutras, mientras que en condiciones alcalinas no se presenta actividad para este tipo de catalizadores [74]. Se usó aire como agente oxidante. La conversión obtenida osciló entre 10 y 60%, mientras que la selectividad a catecol fue del 100% usando aire como agente oxidante y casi nula cuando se usó aire en conjunto con H₂O₂. Esto es comparable con lo encontrado por otros autores, quienes reportan una conversión de 0-78% y selectividad a catecol de 42-100% (100% con 2% de conversión de fenol) [75]. Aunque todos ellos han evaluado el catalizador usando H₂O₂ como agente oxidante y usando la mayoría de las veces catalizadores homogéneos (reacciones catalíticas

homogéneas), este trabajo tiene la ventaja de que el catalizador puede ser recuperado y que el agente oxidante es oxígeno molecular proveniente del aire.

Debido a que el grupo $-OH$ del fenol es orto- y para- direccional, sólo se esperan como productos catecol e hidroquinona (compuestos que tienen los grupos $-OH$ en posiciones orto y para respectivamente) [75]. En este proyecto, el único producto obtenido a partir de la reacción fue catecol, su concentración fue seguida usando la técnica analítica MEKC. Adicionalmente, se evaluó una muestra con una prueba rápida de cromatografía de capa fina (TLC), donde sólo se observaron 2 puntos correspondientes a catecol y fenol (como únicos compuestos presentes).

La alta selectividad obtenida es debido al catalizador Co Salen, la temperatura y conversión moderada obtenida; además, el estado estable fue alcanzado en menos de 1 h, evitando la sobreoxidación y la reacción en la posición para- [9]. La alta selectividad a catecol es usual para metales de transición mediante hidroxilación vía rutas de reacción que involucran una coordinación débil del fenol y el oxidante (H_2O_2) al centro metálico [74]. La generación de radicales fenoxi ocurre en la superficie del catalizador, el cual deja los sitios orto- activados situados a las proximidades del complejo oxo (arreglo cis) y entonces más susceptible para el ataque por el radical hidroxilo generado [74, 76].

Una menor actividad en el caso de los catalizadores heterogéneos, puede estar asociada a la presencia de complejos organometálicos voluminosos y restos enlazantes en los canales, dejando algunas limitaciones en la difusión [45]. Sin embargo, un decremento en la actividad ha sido reportado para catalizadores homogéneos debido a la

formación de dímeros y multidímeros, que son especies no activas y que dejan al catalizador con una desactivación irreversible [50]; esto puede ser evitado usando catalizadores heterogéneos.

La reacción de oxidación de fenol fue evaluada usando diferentes soportes para Co Salen (sílice sintética y comercial, alúmina y carbón activado), después de esto, se seleccionó el catalizador Co Salen/SBA-15 por ser el que mostró un mejor desempeño catalítico y por ser un catalizador más homogéneo que el Co Salen/ Al_2O_3 (de acuerdo a la caracterización previa por EDX). Las pruebas de actividad se llevaron cabo a diferentes condiciones; en presencia y ausencia de H_2O_2 , a diferentes valores de temperatura (25, 38,50 y 60°C), pH (7, 9.5 y 12.6), así como diferentes concentraciones iniciales del sustrato, para el estudio de su efecto.

Aunque no se realizó para esta reacción alguna prueba de reúso, el catalizador Co Salen/SBA-15 fue probado con una concentración inicial de fenol 0.6 mM y pH 7 a 25°C por 25 h; además, la conversión permaneció estable y no se observaron diferencias significativas en los espectros de infrarrojo del catalizador Co Salen/SBA-15 fresco y usado.

5.2.1.1 Efecto de H_2O_2 en la oxidación de fenol con Co Salen/ SiO_2 y Co Salen/SBA-15.

En la Fig. 36 se puede observar que la conversión se incrementa con la presencia de H_2O_2 de 13 a 75% y de 15 a 76% para Co Salen/ SiO_2 y Co Salen/SBA-15 respectivamente. La oxidación en presencia solamente de aire como agente oxidante, fue de 100% hacia catecol, mientras que cuando se emplearon los dos, aire y H_2O_2 , resultó en un rendimiento bajo de catecol con 4% y 0% para el catalizador Co Salen/ SiO_2 y Co Salen/SBA-15 respectivamente. Se observó la formación de otros productos no identificados cuando se usó H_2O_2 , lo que puede deberse a una sobreoxidación. La rapidez de reacción se incrementó significativamente con H_2O_2 antes de que transcurrieran los primeros 15 min, mientras que sin H_2O_2 , se alcanzó entre los 30-50 min.

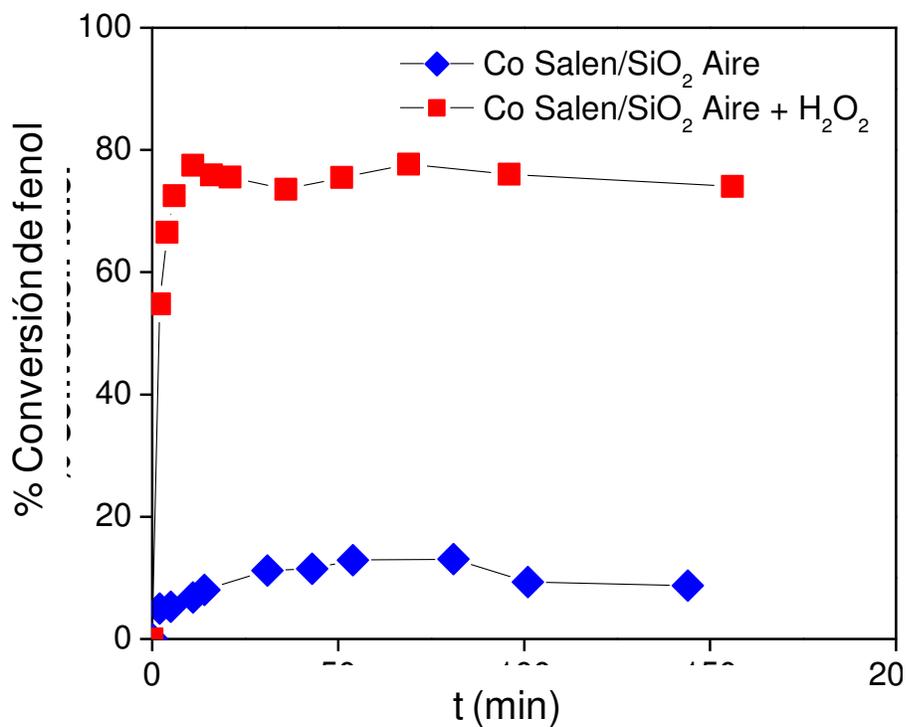


Fig. 35. Efecto de la presencia de H_2O_2 en la oxidación de fenol con el catalizador Co Salen/ SiO_2 .

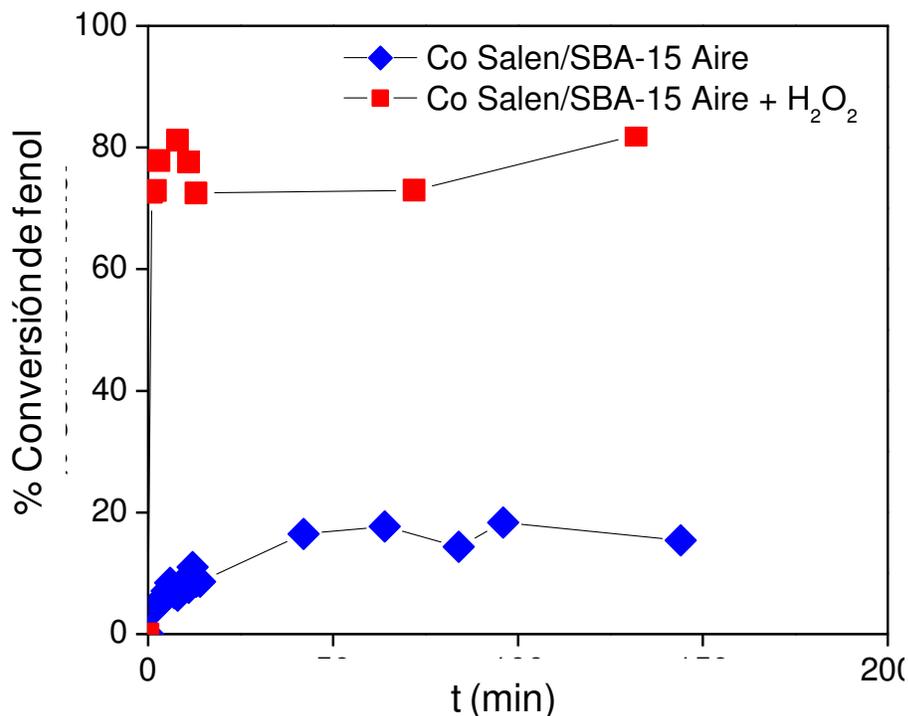


Fig. 36. Efecto de la presencia de H₂O₂ en la oxidación de fenol con los catalizadores Co Salen/SiO₂ (a) y Co Salen/SBA-15 (b).

5.2.1.2 Efecto del soporte en la oxidación de fenol

El complejo Co Salen fue probado a temperatura ambiente, pH 7, concentración inicial 0.6 mM y oxígeno molecular proveniente del aire como agente oxidante; usando diferentes soportes para entender su desempeño en la oxidación de fenol (Fig. 37). Cabe resaltar que las pruebas se realizaron con la misma cantidad másica de catalizador y que el contenido de cobalto por masa de catalizador es diferente para cada soporte debido a sus propiedades. Se utilizó el análisis de AA para obtener el contenido de cobalto para cada catalizador; sin embargo, para tener una mejor comparación de las reacciones donde se varió el soporte, el gráfico muestra los resultados de actividad por

mmol de Co. Como se puede observar en la Fig. 37, no hubo una diferencia significativa en cuanto a la rapidez de reacción.

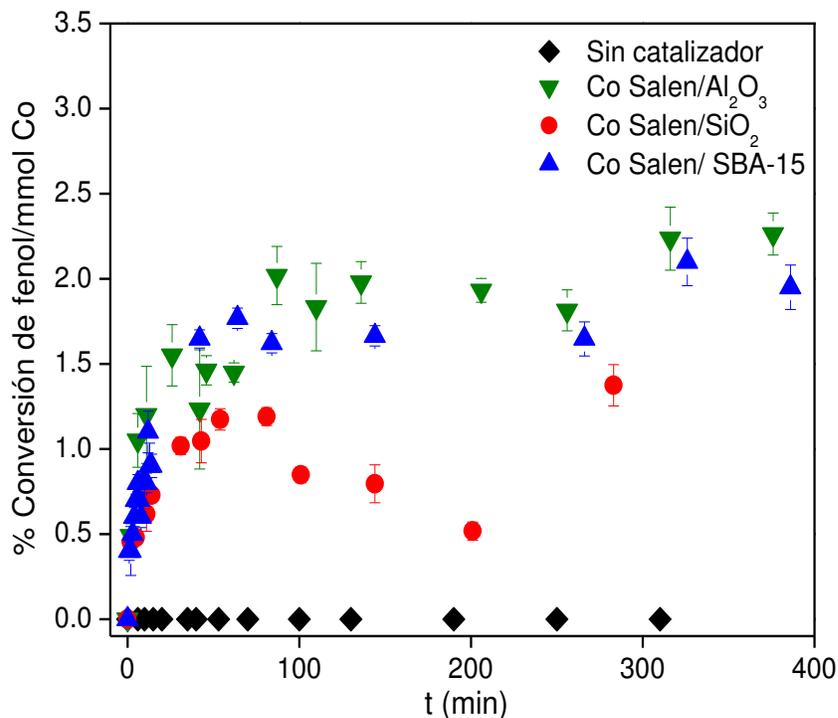


Fig. 37. Efecto del soporte usado para el anclaje del complejo en la oxidación de fenol.

El catalizador Co Salen/ SiO_2 fue el que mostró la actividad más baja además de mostrar un comportamiento de desactivación y activación, lo que puede deberse a que los reactivos y/o productos bloquean los sitios activos del catalizador, mientras que el equilibrio fue alcanzado con los catalizadores Co Salen/ Al_2O_3 y Co Salen/SBA-15.

Aunque la actividad con el catalizador Co Salen/ Al_2O_3 parece ser ligeramente mayor que Co Salen/SBA-15, no fue una diferencia significativa si se observan las barras de error (Fig. 37). El catalizador Co Salen/C fue probado pero no se muestra en la

Fig. 37 debido a que sólo se observó adsorción de fenol y no se vio evidencia de la formación de productos.

Los resultados de actividad obtenidos con los diferentes soportes junto con la caracterización muestran la importancia del soporte. Una superficie más grande o un alto contenido de sitios activos no siempre da el mejor resultado de actividad; la morfología también es un factor importante, ya que ésta puede o no promover una buena difusión de los reactantes y productos. Después de ésta evaluación, se seleccionó el SBA-15 como soporte para seguir el estudio bajo diferentes condiciones de reacción, debido a la estructura de canales hexagonales (que puede favorecer la difusión de reactivos y productos), alta área superficial y porque el Co Salen/SBA-15 en comparación con el catalizador soportado en alúmina, mostró más reproducibilidad considerando una menor dispersión en los datos (evidenciado en las barras de error).

5.2.1.3 Efecto de la temperatura en la oxidación de fenol con el catalizador Co Salen/SBA-15

En la Fig. 38 se puede ver como la conversión se incrementa de 15 a 21% con el aumento de la temperatura hasta 50°C, así como un decremento a 12% con una temperatura de 60°C. En al Fig. 39, se observó un incremento lineal con el aumento de la temperatura; la rapidez de reacción inicial se muestra como comparación debido a que el estado estable se alcanzó muy rápidamente (en menos de 1h). El incremento en la

rapidez de reacción y en la actividad con el aumento de la temperatura es bien sabido, aunque algunos autores han reportado una caída a temperaturas por encima de los 70 u 80°C debido a la descomposición del H_2O_2 [76-78].

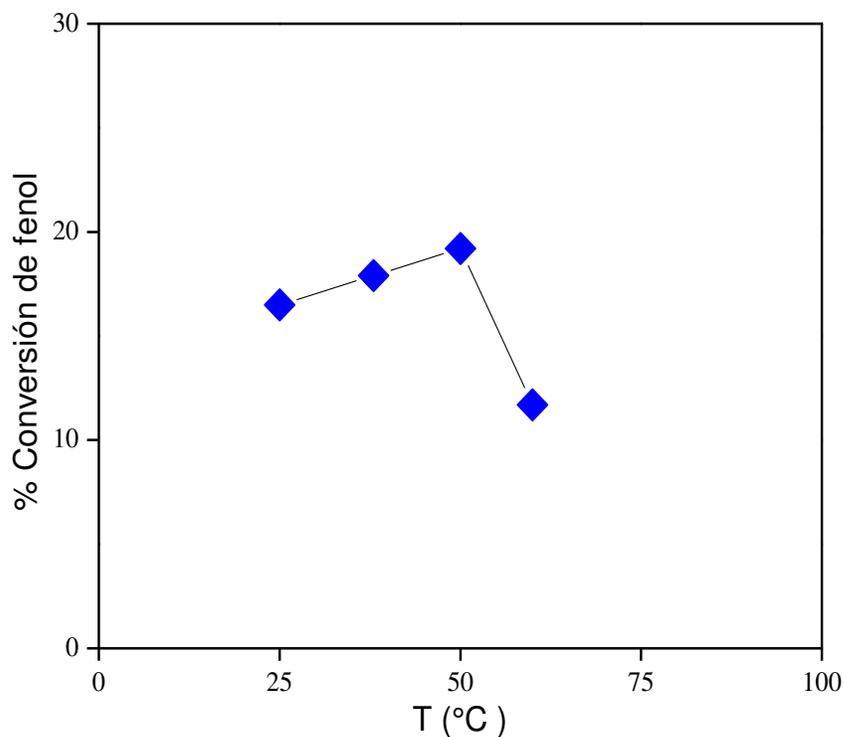


Fig. 38. Efecto de la temperatura en la conversión de fenol.

En este proyecto, la caída de la actividad a 60°C puede estar asociada a la solubilidad del oxígeno molecular, la cual disminuye con el aumento de la temperatura, por lo que el catalizador tiene menos oxígeno disponible para su activación.

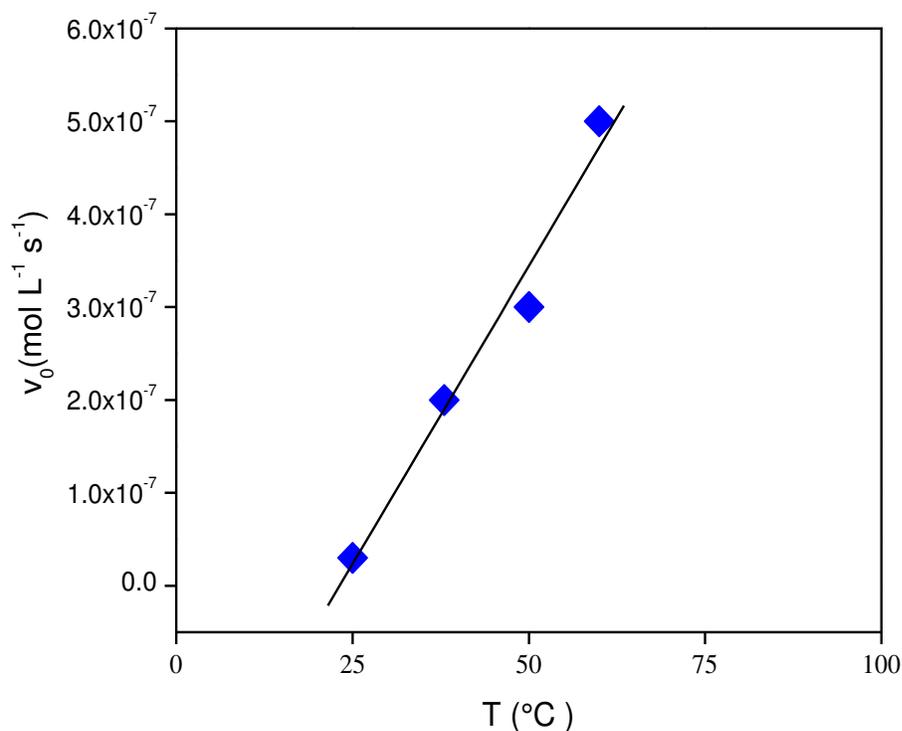


Fig. 39. Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción inicial v_0 .

5.2.1.4 Efecto del pH

El efecto del pH en la actividad del catalizador Co Salen/SBA-15 fue probado a pH 7, 9 y 12.6 a una temperatura de 50°C y una concentración inicial de fenol de 0.6 mM (Fig. 40). Se observó un incremento significativo en la conversión de fenol a catecol en medio alcalino a pH 12.6; obteniéndose un 60% de conversión, comparado con 25% y 21% obtenido a partir de las pruebas a pH 9.5 y 7 respectivamente. Para la prueba a pH 12.6, se observó que el catalizador se volvió homogéneo, obteniéndose una coloración verde (característica del Co Salen) en la solución de reacción mientras que para el pH neutro, el catalizador se observó heterogéneo y disperso en la solución de reacción que se mantuvo en agitación con una barra magnética y el aire que burbujaba. La conversión alta obtenida a condiciones básicas puede deberse al pH alcalino, el cual

promueve la solubilidad del complejo Co Salen en la reacción de solución, actuando como un catalizador homogéneo debido a la presencia de grupos OH del NaOH, el cual puede facilitar la solubilidad en agua, por lo que el complejo puede ser transferido al agua en su forma soluble [79]. Otros autores han reportado el uso de una base axial, como piridina, para promover la actividad y obtener una conversión alta cuando el pH es bajo [80-82]. Kervine *et al.* notaron esto con altos valores de pH, por lo que no es necesario añadir una base axial, como puede verse el OH⁻ puede actuar como una [79]. Los resultados obtenidos al variar el pH mostraron un efecto en la conversión pero no en la selectividad.

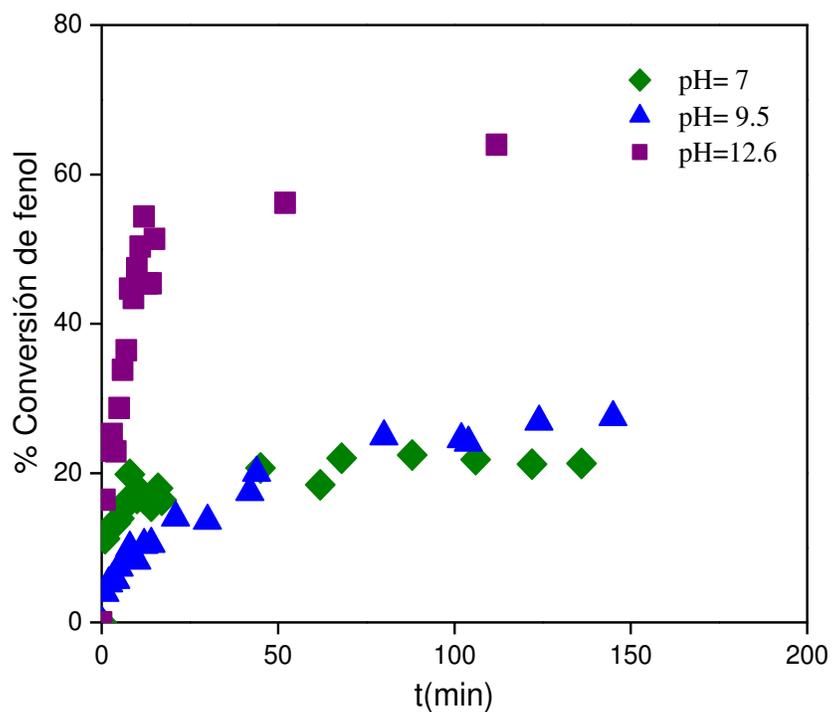


Fig. 40. Efecto del pH en la oxidación catalítica de fenol usando Co Salen/SBA-15 a 50°C.

5.2.1.5 Efecto de la concentración inicial de fenol con el catalizador Co Salen/SBA-15

Para determinar el efecto en la concentración del sustrato en la oxidación de fenol, se evaluó el catalizador Co Salen/SBA-15 a pH=7 con diferentes concentraciones iniciales (0.32, 0.6, 1.2 y 5 mM), y una temperatura de 50°C. La Fig. 41 muestra un decremento significativo en la conversión cuando la concentración de fenol se incrementa hasta 1.2 mM (cayendo de 29.9 a 9.1%), mientras que se observó una diferencia menor con la variación de 1.2 a 5 mM (cayendo de 9.1 a 2.4%).

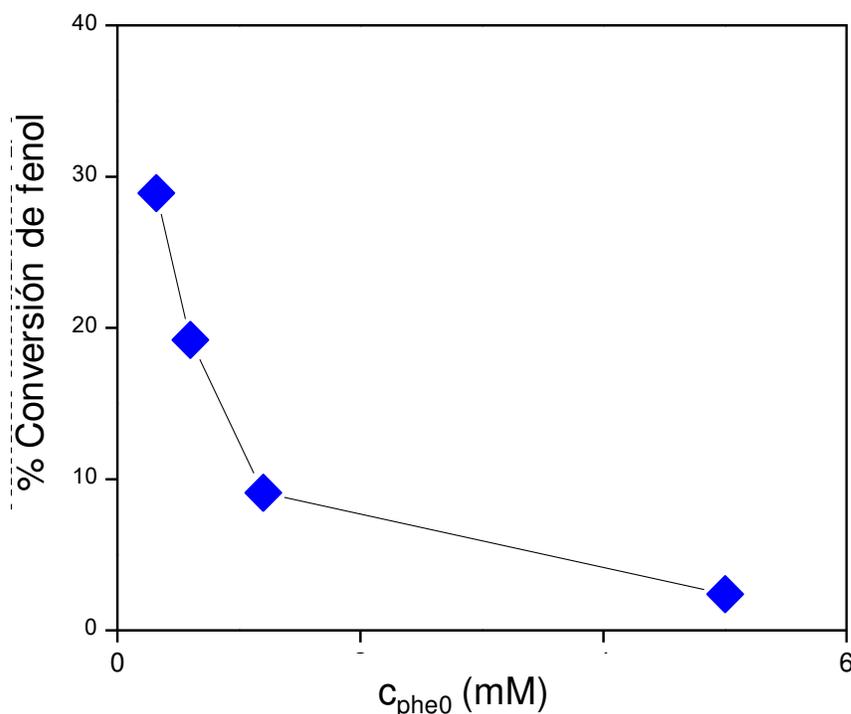


Fig. 41. Efecto de la concentración inicial del sustrato con el catalizador Co Salen/SBA-15.

Previamente se ha reportado que cuando la concentración de fenol se incrementa, la conversión disminuye [76]. Por otro lado, se puede dar un mejor resultado en la oxidación debido a la mejora de la coordinación del sustrato con el complejo cuando más sustrato está presente, además de esto un factor importante es la relación del fenol con el agente oxidante, el cual es responsable de la activación del catalizador [79]. En la Tabla 7, se presenta un compendio de los resultados discutidos previamente, donde se evalúa el desempeño catalítico del catalizador Co Salen/SBA-15 en la oxidación de fenol bajo diferentes condiciones de reacción.

Tabla 7. Sumario de resultados de actividad con el catalizador Co Salen/SBA-15.

Catalizador	H₂O₂	T (°C)	pH	C_{phe0} (mM)	% Conversión	% Selectividad
	Sí	25	7	0.6	76	0
	No	25	7	0.6	15	100
	No	38	7	0.6	18	100
	No	50	7	0.6	21	100
Co Salen/SBA-15	No	50	9.5	0.6	25	100
	No	50	12.6	0.6	60	100
	No	50	7	0.32	29.9	100
	No	50	7	0.6	19.2	100
	No	50	7	1.2	9.1	100
	No	50	7	5.0	2.4	100
	No	60	7	0.6	12	100

* C_{phe0} es la concentración inicial de fenol.

5.2.1.6 Estudio cinético de la oxidación de fenol con aire en medio acuoso usando como catalizador Co Salen/SBA-15

Las pruebas de actividad a diferentes temperaturas permitieron la determinación de la cinética de cada una de las reacciones. Los datos experimentales obtenidos de la oxidación de fenol en presencia de aire usando Co Salen/SBA-15 como catalizador a 25, 38 y 50°C fueron graficados (Fig. 42) y analizados con la conversión en términos de X_{phe} y se logró un buen ajuste con la ecuación de la cinética de reacción reversible de primer orden. La reacción monomolecular de fenol para producir catecol mostrada en la Fig. 42 se puede considerar monomolecular debido a que el catalizador Co Salen/SBA-15 es activado por el oxígeno molecular presente en el aire, formando una especie activa en forma de complejo, la cual oxida el fenol. Considerando que la conversión completa para esta reacción no puede ser asumida (el caso más simple es el de reacción monomolecular) es consistente tratarla como una reacción reversible [44].

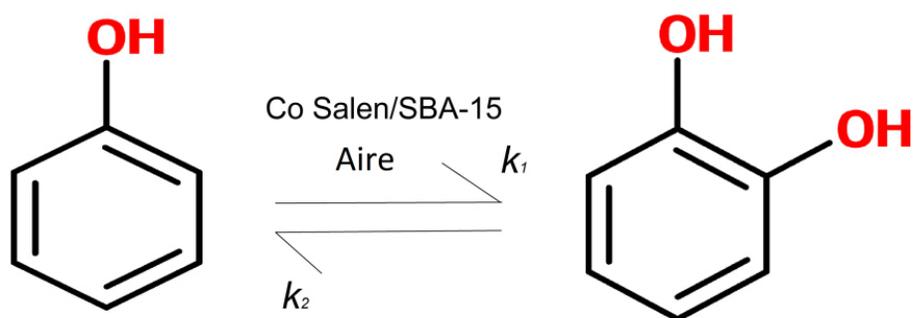


Fig. 42. Reacción de equilibrio para la oxidación de fenol.

Para la reacción química mostrada en la Fig. 42, la rapidez de reacción puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\frac{dC_{cat}}{dt} = - \frac{dC_{phe}}{dt} = C_{phe_0} \frac{dX_{phe}}{dt} = k_1 C_{phe} - k_2 C_{cat} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde $\frac{dC_{cat}}{dt}$ es la rapidez de reacción del y $-\frac{dC_{phe}}{dt}$ es la rapidez de reacción de fenol, que tiene signo negativo ya que éste desaparece con el tiempo. La rapidez de reacción en términos de conversión es $\frac{dX_{phe}}{dt}$. C_{cat} , C_{phe} y X_{phe} son la concentración de catecol, concentración de fenol y fracción de la conversión de fenol, respectivamente, a un tiempo arbitrario (t), y C_{phe_0} es la concentración inicial de fenol. k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de la reacción de fenol a catecol y de catecol a fenol, respectivamente.

Definiendo

$$M = \frac{C_{cat_0}}{C_{phe_0}} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$C_{phe_0} \frac{dX_{phe}}{dt} = k_1 (C_{phe_0} - C_{phe_0} X_{phe}) - k_2 (M C_{phe_0} + C_{phe_0} X_{phe})$$

Ecuación 8

Debido a que en el equilibrio, $\frac{dC_{phe}}{dt} = 0$, a partir de la ecuación 6 se encuentra la constante de equilibrio K_C (ecuación 9). Donde C_{cat_e} , C_{phe_e} y X_{phe_e} son la

concentración de catecol, la concentración de fenol y conversión de fenol, respectivamente.

$$K_C = \frac{C_{cat_e}}{C_{phe_e}} = \frac{M + X_{phe_e}}{1 - X_{phe_e}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{Ecuación 9}$$

La ecuación cinética en función de la conversión en el equilibrio está dada como

$$\frac{dX_{phe}}{dt} = \frac{k_1(M+1)}{M+X_{phe_e}} (X_{phe_e} - X_{phe}) \quad \text{Ecuación 10}$$

Y la forma integral está dada por

$$\ln \left(1 - \frac{X_{phe}}{X_{phe_e}} \right) = -\ln \frac{C_{phe} - C_{phe_e}}{C_{phe_0} - C_{phe_e}} = \frac{M-1}{M+X_{phe_e}} k_1 t \quad \text{Ecuación 11}$$

En la Fig. 43, se muestra la gráfica de X_{phe} contra tiempo, donde los marcadores corresponden a los datos experimentales y las líneas sólidas son el ajuste obtenido con la ecuación de la cinética de reacción reversible de primer orden. Sabiendo que $C_{cat_0} = 0$ ($M = 0$) y reordenando, se obtuvo la ecuación 12.

$$X_{phe} = X_{phe_e} - X_{phe_e} e^{-\left[\left(\frac{1}{X_{phe_e}} \right) k_1 t \right]} \quad \text{Ecuación 12}$$

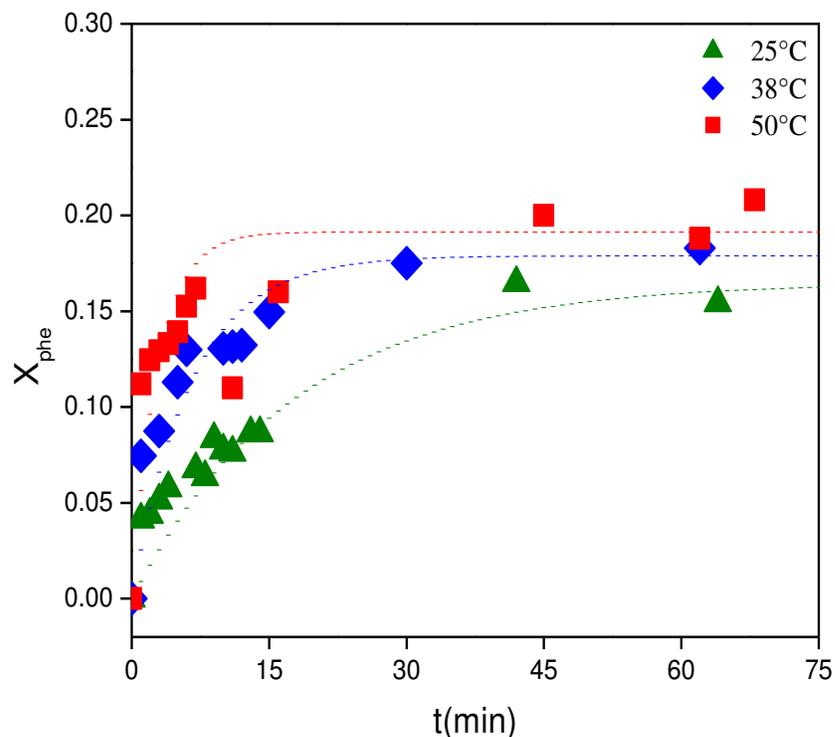


Fig. 43. Curvas de X_{phe} en función del tiempo para los experimentos a $\text{pH} = 7$ y $C_{\text{phe}0} = 0.6 \text{ mM}$ a 25, 38 y 50°C. Se muestra el ajuste cinético para una cinética de reacción reversible de primer orden hasta los 75 minutos transcurridos.

Los valores de k_1 fueron obtenidos mediante el ajuste con la ecuación 12. Además, usando la ecuación 4, K_C y k_2 , se calcularon los parámetros cinéticos, así como los parámetros cinéticos aparentes (k'_1, k'_2) añadiendo el peso y el volumen del catalizador usado en la reacción (Tabla 8). Valores de $K_C > 1$ significa que el equilibrio fue desplazado de hacia fenol. Los valores obtenidos para las constantes cinéticas k'_1 y k'_2 son comparables con lo reportado por otros autores para la oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 como agente oxidante a temperaturas moderadas [83, 84].

Tabla 8. Parámetros cinéticos.

T (°C)	25	38	50
K_C	0.20	0.22	0.24
k₁ (min⁻¹)	1.24 x 10 ⁻²	3.66 x 10 ⁻²	8.91 x 10 ⁻²
k₂ (min⁻¹)	6.19 x 10 ⁻²	1.66 x 10 ⁻¹	3.71 x 10 ⁻¹
k₁' (L g_{cat}⁻¹min⁻¹)	9.30 x 10 ⁻³	2.75 x 10 ⁻²	6.70 x 10 ⁻²
k₂' (L g_{cat}⁻¹min⁻¹)	4.65 x 10 ⁻²	1.25 x 10 ⁻¹	2.79 x 10 ⁻¹

La energía de activación aparente para la reacción catalítica se calculó con la ecuación de Arrhenius (ecuación 13):

$$k' = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde E_a es la energía de activación aparente y A es el factor preexponencial.

Rearreglando la ecuación 13 queda:

$$-\ln k' = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad \text{Ecuación 14}$$

Basado en los datos experimentales y la ecuación de Arrhenius (ecuación 13), los valores obtenidos para la energía de activación aparente (E_a) después de graficar $-\ln k'_1$ y $-\ln k'_2$ contra el inverso de la temperatura en unidades absolutas (K); los gráficos obtenidos mostraron una tendencia lineal con un coeficiente de correlación de $R > 0.999$.

La Tabla 9 muestra los parámetros cinéticos aparentes obtenidos, los cuales están dentro del rango de lo que se ha reportado en la literatura para la oxidación catalítica de fenol; los valores de E_a obtenidos fueron 63 y 57 kJ/mol, comparable con 57 kJ/mol, lo cual ha sido reportado previamente por Gupta y Sutar (en la hidroxilación de fenol, con un catalizador complejo de cobalto y H_2O_2 como agente oxidante [21]).

Los valores de E_a obtenidos son un indicativo de que el fenómeno de transporte no es el proceso dominante en la reacción. Esto de acuerdo al criterio de que la energía de activación en el que una magnitud menor que $10 \text{ kcal/mol} \approx 41.84 \text{ kJ/mol}$, se relaciona con un proceso donde el fenómeno de transporte es el que domina el mismo [85].

Tabla 9. Parámetros cinéticos aparentes.

Parámetros	k_1'	k_2'
A ($L \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	1.154×10^9	5.484×10^8
E_a (kJ/mol)	63	57

5.2.2 Oxidación catalítica de HMF

La actividad catalítica de los complejos tipo Salen de Co, Cu y Fe soportados en la sílice sintética SBA-15, fueron probados en la oxidación de HMF. La reacción fue evaluada en medio acuoso a pH neutro (no se hizo ajuste de pH, debido a que de esta manera y teniendo un pH neutro se facilita la operación y el cuidado de los equipos, pensando en una aplicación industrial) y se usó H_2O_2 como agente oxidante, ya que en las pruebas preliminares realizadas no se observó conversión usando aire como agente oxidante por lo que se cambió por H_2O_2 en presencia de aire (presión atmosférica). La reacción se estudió con una concentración inicial de 0.4 mM de HMF, 50 mg de catalizador, 100 μL de H_2O_2 30% p/V, volumen de reacción de 50 mL, 24 h. Las pruebas se realizaron a temperaturas moderadas de 25°C, 30°C y 40°C para conocer el efecto de la temperatura, a pesar de que el catalizador a probar se utiliza a condiciones moderadas de temperatura y presión, se seleccionó una temperatura no mayor a los 40°C, ya que se recomienda usar el peróxido de hidrógeno a temperaturas bajas (cercas a las del medio ambiente) para que éste no se degrade [86].

Bajo las condiciones de estudio se obtuvieron conversiones altas cercanas al 100 %, aunque selectividad baja a los productos detectados DFF, FDCA, HMFCA y FFCA. Lo anterior puede deberse a que se da una selectividad hacia productos donde se rompe el anillo del furano, por ejemplo: ácido succínico, ácido 2-oxopentanedioico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido levulínico y ácido fórmico [87]; reacciones que pueden ser paralelas a la formación de los productos antes mencionados. Con el método analítico utilizado no fue posible identificar estos últimos subproductos.

5.2.2.1 Efecto de la presencia de H_2O_2

Las pruebas se realizaron con una concentración inicial de HMF de 0.4 mM en medio acuoso a una temperatura de 30°C, con 0.050 g de catalizador en un volumen de reacción de 50 mL.

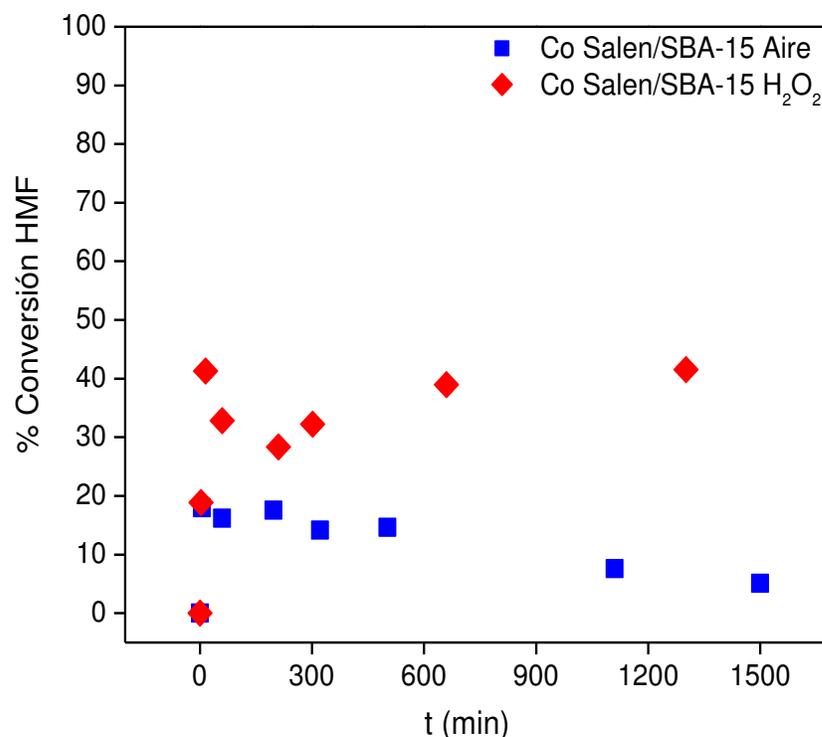


Fig. 44. Efecto de la presencia de H_2O_2 en la oxidación de HMF.

En la Fig. 44 se muestran las curvas de porcentaje de conversión de HMF contra tiempo donde se compara el desempeño catalítico usando como agente oxidante aire (que fue burbujeadado en la reacción desde 15 min antes de iniciar la reacción y durante el transcurso de ésta) así como H_2O_2 (100 μ L 30% p/V) que fue añadido antes de agregar el catalizador (la reacción se llevó a cabo a presión atmosférica). En este caso la evaluación se hizo empleando como catalizador el Co Salen/SBA-15. En ambos casos, con aire y con H_2O_2 , se observaron valores de conversión muy cerca del tiempo cero; esto debido a que la reacción alcanza su

máximo rápidamente, a la escala utilizada (hasta más de 1500 min) y a que los primeros puntos fueron tomados cada 30 segundos). Se observó que burbujeando aire la conversión empezó a decaer después de los 600 min (lo que puede deberse a una variación en la disponibilidad de oxígeno disuelto, ya que el sistema empleado para burbujear aire fue deficiente) y que la conversión máxima alcanzada fue de ~17% mientras que con H₂O₂ la conversión se mantuvo más estable con una conversión máxima de ~41%. Por lo que para esta reacción se decidió continuar las pruebas de actividad usando H₂O₂ como agente oxidante.

En la Tabla 10 se presentan los porcentajes de selectividad calculados a partir de los experimentos empleando aire y H₂O₂ como agentes oxidantes, donde se observa que el DFF fue el producto mayoritario (de los productos identificados) seguido por el FDCA. También se observó una mayor selectividad hacia los productos identificados empleando aire en lugar de H₂O₂.

Tabla 10. Porcentaje de selectividad de la reacción de oxidación de HMF con Co Salen/SBA-15 con aire y con H₂O₂.

Producto	% Selectividad máxima alcanzada	
	Aire	H ₂ O ₂
FDCA	1.53	1.63
DFF	5.10	2.93
HMFCFA	1.01	0.37
FFCA	2.93	1.21

5.2.2.2 Efecto del metal de transición utilizado en el catalizador complejo metálico.

Se realizaron pruebas con los diferentes catalizadores Co Salen, Fe Salen y Cu Salen soportados en SBA-15, las cuales se llevaron a cabo con una concentración inicial de HMF de 0.4 mM, 0.050 g de catalizador (0.18, 0.20 y 0.22 mmoles de metal/g de catalizador para Fe, Co y Cu respectivamente) y 100 μ L de H₂O₂ 30% p/V; a una temperatura de 30°C.

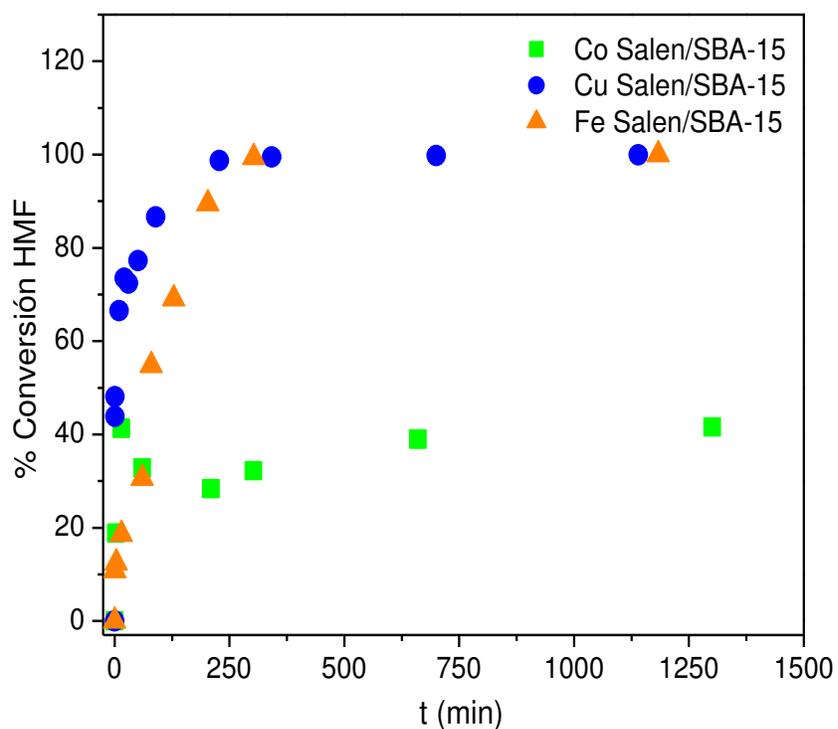


Fig. 45. Efecto del metal usado en el catalizador en la oxidación de HMF.

En la Fig. 45 se puede observar una diferencia significativa con el catalizador Co Salen/SBA-15 que fue el que mostró un desempeño más bajo con una conversión alrededor de 40%, mientras que con los catalizadores Fe Salen/SBA-15 y Cu Salen/SBA-15 se alcanzó una conversión cerca del 100 % con la diferencia de que para

éste último la rapidez de reacción fue ligeramente más alta como se observa en los primeros minutos.

Una actividad mayor para el catalizador con $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ podría estar relacionada con los valores del potencial del electrodo estándar (E_0) siendo más positivo para Cu^{2+} con $E_{0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V}$ y más negativo para Co^{2+} con $E_{0 \text{ Co}^{2+}/\text{Co}} = - 0.29 \text{ V}$, mientras que para Fe^{3+} $E_{0 \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}} = - 0.04$; lo que significa que Cu^{2+} es más oxidante. Sin embargo, las diferencias de la estructura molecular de los diferentes complejos Salen así como su origen (dependiendo del precursor usado) podrían también contribuir a que el catalizador tenga un mejor desempeño o bien un desempeño deficiente en la actividad catalítica. Cabe mencionar que físicamente se observó que el catalizador Fe Salen/SBA-15 fue el menos estable, ya que al transcurrir el tiempo éste iba perdiendo su color amarillento hasta volverse casi blanco, similar al soporte sin catalizador. Por lo anterior se eligió el catalizador Cu Salen/SBA-15 para continuar con las pruebas de actividad en la oxidación de HMF.

Se considera como un buen hallazgo para esta reacción el que metales como Fe y Cu muestren un mejor desempeño catalítico en comparación con el Co (conocido por su alta actividad en catálisis y uno de los complejos Salen más estudiados, aunque en su forma homogénea) ya que una alta exposición a este elemento es nociva para la salud.

La Tabla 11 presenta los porcentajes de selectividad calculados para las pruebas de actividad con los diferentes catalizadores metálicos, donde se observa que los productos mayoritarios identificados fueron FDCA y DFF para todos los casos y que el

catalizador Cu Salen/SBA-15 presentó mayor selectividad hacia los productos identificados.

Tabla 11. Porcentaje de selectividad a partir de las pruebas de actividad con los diferentes catalizadores metálicos en la oxidación de HMF.

Producto	% Selectividad máxima alcanzada		
	Co	Cu	Fe
FDCA	1.63	5.07	4.23
DFF	2.93	2.42	1.93
HMFCFA	0.37	1.05	0.62
FFCA	1.21	1.79	0.63

5.2.2.3 Efecto de la cantidad de H₂O₂

En la Fig. 46 se muestra un gráfico comparativo para ver el efecto de la cantidad de H₂O₂ utilizada, empleando el catalizador Cu Salen/SBA-15. Con las pruebas realizadas se observó que la cantidad de H₂O₂ tuvo un efecto significativo en el porcentaje de conversión, alcanzándose el 100 % usando 100 µL de H₂O₂ 30% p/V comparado con alrededor del 5 % cuando se añadió 5 µL de H₂O₂ 30% p/V. Por lo que se decidió seguir con las pruebas de actividad usando 100 µL.

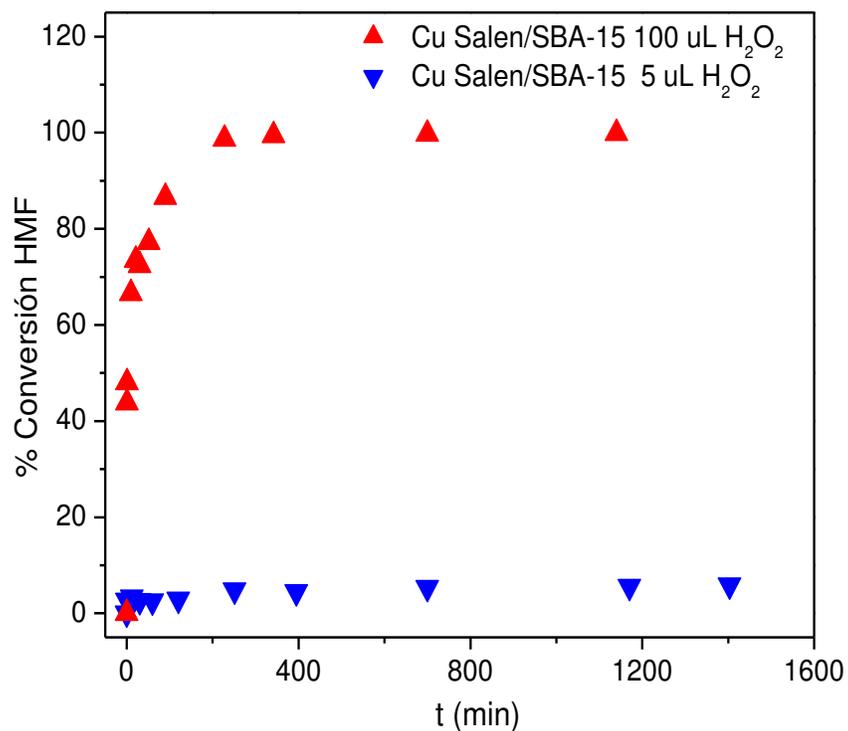


Fig. 46. Efecto de la cantidad de H₂O₂ en la oxidación de HMF.

La Tabla 12 muestra los porcentajes de selectividad calculados a partir de las pruebas de actividad con diferentes cantidades de H₂O₂, donde se observa que el porcentaje de selectividad hacia los productos identificados aumenta con la disminución de la cantidad de H₂O₂ empleada. Lo cual puede deberse a que dicho agente oxidante favorece la formación de productos más oxidados que los identificados.

Tabla 12. Porcentajes de selectividad obtenidos con diferentes cantidades de H₂O₂.

Producto	% Selectividad máxima alcanzada	
	5 μL	100 μL
FDCA	0	5.07
DFF	14.39	2.42
HMFCA	8.25	1.05
FFCA	7.52	1.79

5.2.2.4 Efecto de la temperatura

Se realizaron pruebas a diferentes temperaturas para evaluar su efecto en la reacción de oxidación de HMF, éstas se llevaron a cabo con una concentración inicial de HMF de 0.4 mM, 100 μ L de H₂O₂ 30% p/V y 0.050 g del catalizador Cu Salen/SBA-15, durante 24 h aproximadamente. Las temperaturas a evaluar fueron 25, 30 y 40°C para prevenir la degradación del H₂O₂. Como se observa en la Fig. 47, en este rango de temperaturas no hubo una diferencia significativa en la rapidez de reacción así como en el porcentaje de conversión alcanzado, que fue cerca del 100 % para todos los casos. Los resultados anteriores demostraron que la reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y que si hubiera cambios de temperatura durante la operación en el transcurso de la reacción, no representaría cambios significativos en el desempeño catalítico en el rango aquí estudiado.

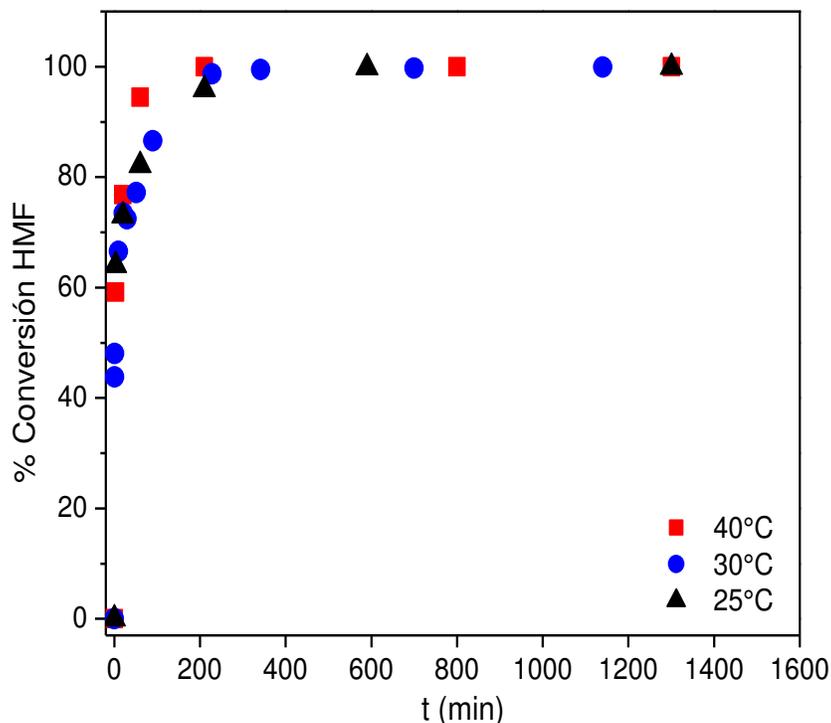


Fig. 47. Efecto de la temperatura en la oxidación de HMF.

5.2.2.5 Estudio cinético de la oxidación de HMF con H₂O₂ en medio acuoso usando como catalizador Cu Salen/SBA-15

En la Fig. 48 se observa el cambio de concentración durante el transcurso de la reacción (cerca de 24 h), para el sustrato HMF, así como de los productos identificados como DFF, FDCA, HMFCa y FFCA. Para las pruebas mencionadas se utilizó el catalizador Cu Salen/SBA-15. En el caso del HMF, se observó que éste desaparece rápidamente durante los primeros 200 min para después estabilizarse cerca de 0 mM. Mientras que para los productos se alcanzó un máximo entre los 50 – 100 min y después se observó que la concentración decayó; esto debido a que la reacción continuó formando productos más oxidados (no identificados). De los productos que se pudieron

identificar por el método establecido en el HPLC se observó que antes de que la concentración decayera en las condiciones de reacción estudiadas ($C_{\text{HMF } 0} = 0.4 \text{ mM}$, $100 \mu\text{L}$ de H_2O_2 30% p/V, 0.050 g del catalizador Cu Salen/SBA-15 y una temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$), se dio una selectividad mayor para los productos FDCA y DFF; mientras que para HMFC y FFCA fue menor y muy similar entre estos dos productos. El decaimiento en la concentración de los productos (Fig. 48, eje y lado derecho) se debió a la formación de productos más oxidados no identificados aún. La Tabla 13 muestra el porcentaje de selectividad máximo alcanzado para cada uno de los productos identificados.

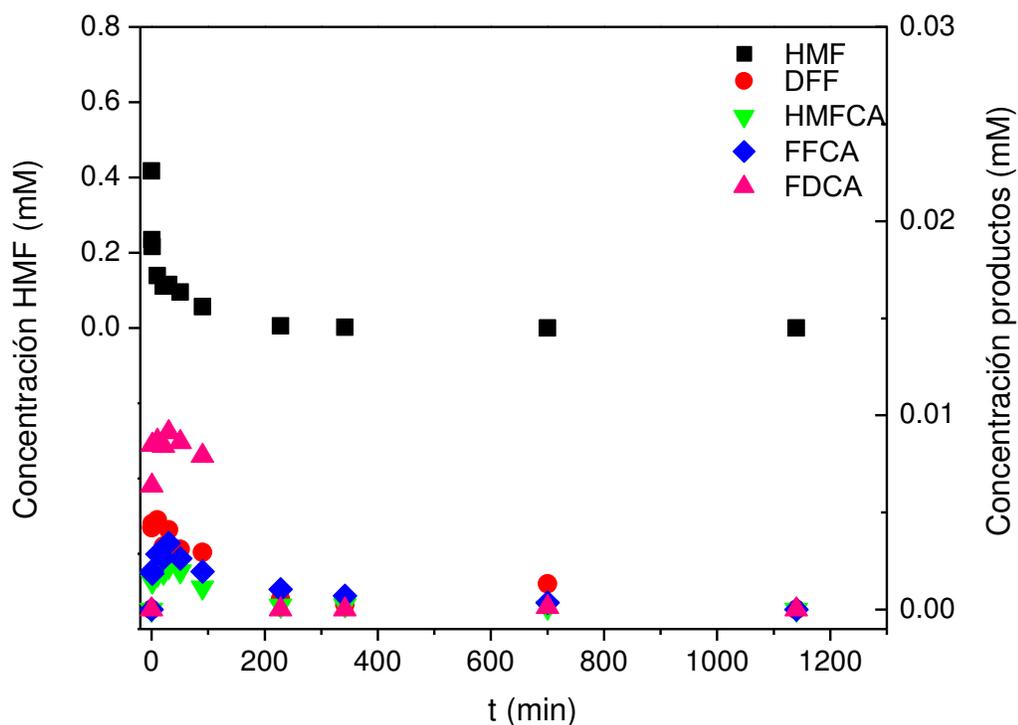


Fig. 48. Gráfico de concentración contra tiempo de la reacción de oxidación de HMF.

Tabla 13. Porcentajes de selectividad obtenidos de los datos experimentales considerados para el estudio cinético.

Producto	% Selectividad máxima alcanzada
FDCA	5.07
DFP	2.42
HMFA	1.05
FFCA	1.79

En la Tabla 13 se observó que la reacción bajo las condiciones de estudio establecidas fue selectiva hacia otros productos; diferentes a los que se monitorearon mediante la técnica de HPLC. Sin embargo, se prosiguió con el análisis cinético a partir de la información obtenida, tomando como referencia los primeros 100 min de la reacción, para estudiar la cinética antes del decaimiento de la concentración; ya que no se tiene el seguimiento de la concentración de los productos que se obtienen al continuar la oxidación.

Al observar el comportamiento de las curvas obtenidas y de acuerdo a la literatura [44], se propuso un mecanismo con reacciones en paralelo, como se indica en la Fig. 49.

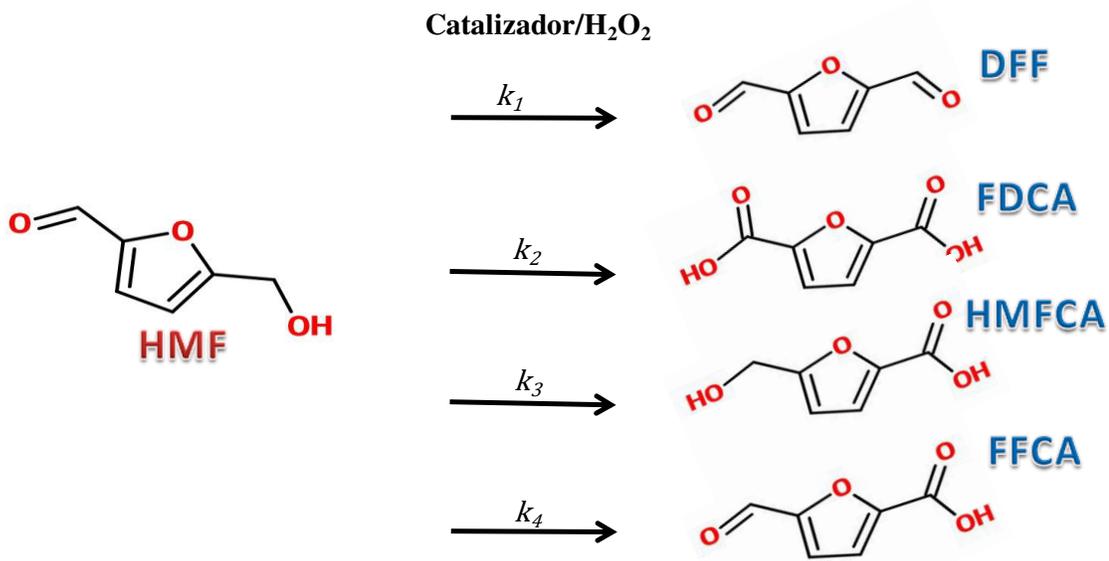


Fig. 49. Mecanismo propuesto para la oxidación de HMF.

Se plantearon las respectivas ecuaciones de la rapidez de reacción para cada compuesto como se indica a continuación.

Para HMF, la rapidez de reacción ($-r_{HMF}$) se expresa de la siguiente manera

$$-r_{HMF} = -\frac{dC_{HMF}}{dt} \tag{Ecuación 15}$$

$$\frac{-dC_{HMF}}{dt} = k_1 C_{HMF} + k_2 C_{HMF} + k_3 C_{HMF} + k_4 C_{HMF} \tag{Ecuación 16}$$

Donde el signo negativo significa que el HMF está desapareciendo, $\frac{-dC_{HMF}}{dt}$ es el cambio de concentración de HMF contra el tiempo, C_{HMF} es la concentración de HMF en el tiempo. Y las constantes cinéticas k_1, k_2, k_3 y k_4 corresponden a las reacciones de HMF para producir DFF, FDCA, HMFCa y FFCA respectivamente.

Si se agrupa las constantes cinéticas $k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$, entonces quedaría como $\frac{-dC_{HMF}}{dt} = kC_{HMF}$ e integrando y sustituyendo las condiciones iniciales de $t = 0$ y $C_{HMF} = 0.4 \text{ mM}$ se obtiene la ecuación para C_{HMF} .

$$C_{HMF} = 0.4e^{-kt} \quad \text{Ecuación 17}$$

Para los productos DFF, FDCA, HMFCa y FFCA las ecuaciones diferenciales de la rapidez de reacción quedan como sigue:

$$r_{DFF} = \frac{dC_{DFF}}{dt} = k_1C_{HMF} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$r_{FDCA} = \frac{dC_{FDCA}}{dt} = k_2C_{HMF} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$r_{HMFCa} = \frac{dC_{HMFCa}}{dt} = k_3C_{HMF} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$r_{FFCA} = \frac{dC_{FFCA}}{dt} = k_4 C_{HMF} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde se puede observar que el signo es positivo, ya que estos son productos formados. Integrando las ecuaciones anteriores y sustituyendo para $t = 0$ cuando sólo se tiene HMF, por lo que las concentraciones de los productos C_{DFP} , C_{FDCA} , C_{HMFA} y C_{FFCA} son cero se tiene lo siguiente.

$$C_{DFP} = \frac{0.4k_1}{k} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Ecuación 22}$$

$$C_{FDCA} = \frac{0.4k_2}{k} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Ecuación 23}$$

$$C_{HMFA} = \frac{0.4k_3}{k} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Ecuación 24}$$

$$C_{FFCA} = \frac{0.4k_4}{k} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Ecuación 25}$$

Después de determinar las ecuaciones integradas para cada una de las concentraciones, éstas se usaron para hacer el ajuste mediante el software Matlab versión R2016a (lenguaje de programación desarrollado por Mathworks), empleando la herramienta Curve Fitting.

La Fig. 50 muestra las curvas de concentración contra tiempo para HMF y los productos identificados a partir de su oxidación catalítica en presencia de H_2O_2 y el

catalizador Cu Salen/SBA-15 con $C_{\text{HMF } 0} = 0.4 \text{ mM}$ y una temperatura de 30°C . Los puntos representan los datos experimentales y las líneas el primer ajuste con el modelo cinético propuesto (ecuaciones integradas mostradas previamente).

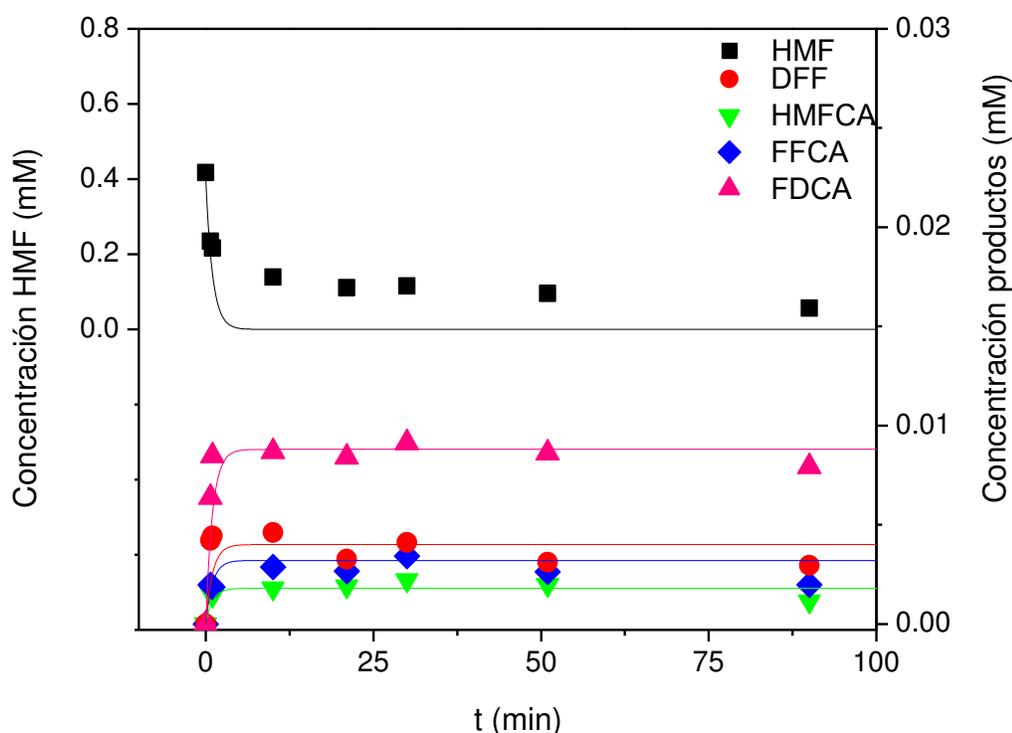


Fig. 50. Primer ajuste cinético para las curvas de concentración contra tiempo para HMF y los productos identificados.

En la Fig. 50, se muestra que se obtuvo un buen ajuste para los datos experimentales que corresponden a la concentración de los productos, mientras que para HMF el ajuste ($R^2=0.63$) con el modelo cinético aunque sigue la misma tendencia de los datos experimentales, la curva no pasa por todos los puntos como fue el caso de los productos DFF, FDCA, HMFCFA y FFCA. En la Tabla 11, se presentan los valores de las constantes cinéticas k_1, k_2, k_3, k_4 y k .

En la Fig. 51, se muestra un segundo ajuste ($R^2=0.59$) con los modelos cinéticos antes descritos, donde se observó un mejor ajuste a los datos experimentales que corresponden a la C_{HMF} , mientras que el ajuste a los productos fue deficiente para los productos DFF y FDCA principalmente.

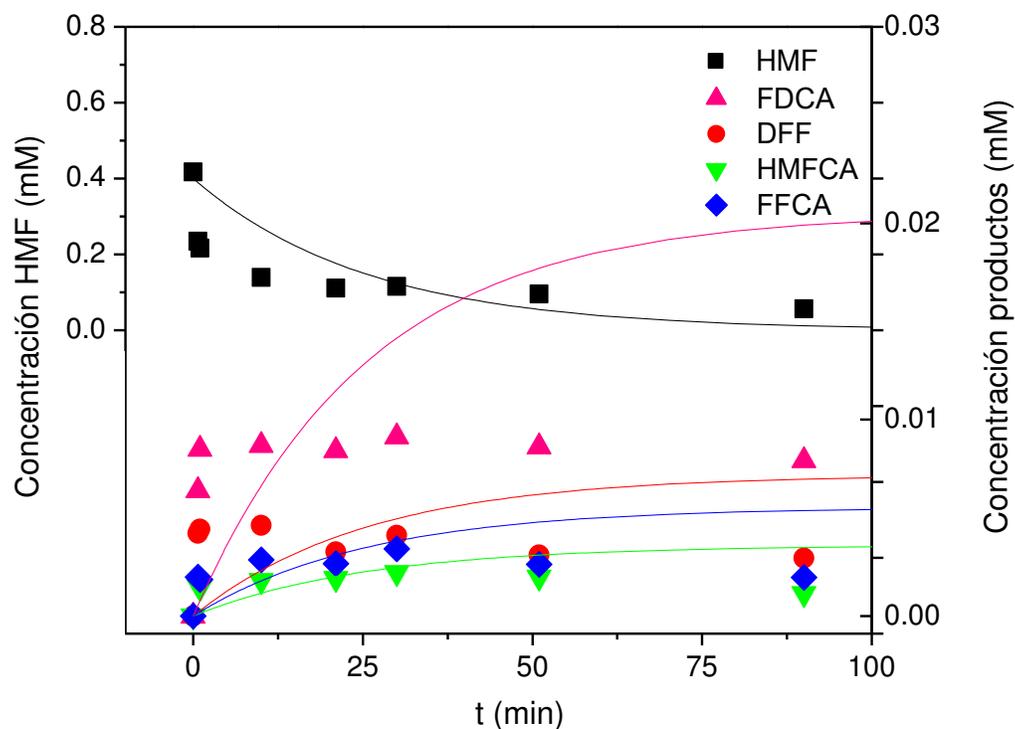


Fig. 51. Primer ajuste cinético para las curvas de concentración contra tiempo para HMF y los productos identificados.

A continuación se presenta en la Tabla 14, los valores obtenidos para las constantes cinéticas k_1, k_2, k_3, k_4 y k ; a partir de los ajustes antes mencionados.

En la Tabla 14 es notable que la constante cinética $k \neq k_1 + k_2 + k_3 + k_4$, esto debido a que se están dando reacciones adicionales en paralelo, por lo que

$k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_x$, donde k_x sería una constante cinética a partir de las contribuciones de constantes adicionales debido a las reacciones que ocurren para la formación de los productos que no se lograron identificar y que de acuerdo a la literatura pudiera estar ocurriendo algo similar a lo que se muestra en la Fig. 52.

Tabla 14. Valores de las constantes cinéticas a partir de ambos ajustes.

Ajuste	k (min^{-1})	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_3 (min^{-1})	k_4 (min^{-1})
1 ($R^2=0.63$)	1.0	1×10^{-2}	2.2×10^{-2}	4.5×10^{-3}	8×10^{-3}
2 ($R^2=0.59$)	3.9×10^{-3}	7×10^{-4}	2×10^{-3}	3.5×10^{-4}	5.4×10^{-4}

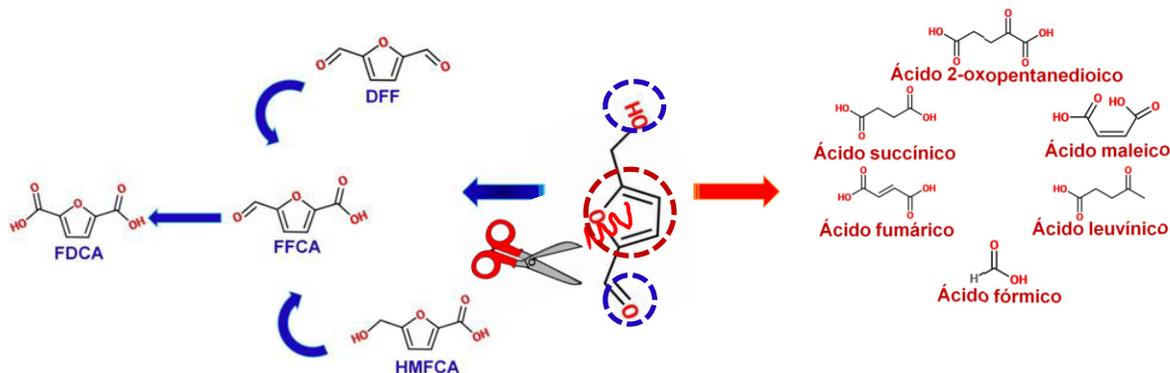


Fig. 52. Mecanismo de reacción para la oxidación de HMF en medio acuoso [87].

Lo anterior explica el porqué no se consiguió un mejor ajuste a los datos experimentales de C_{HMF} contra tiempo, debido a que se necesitaría información adicional sobre las demás reacciones que están ocurriendo y que no fueron tomadas en cuenta en el mecanismo propuesto.

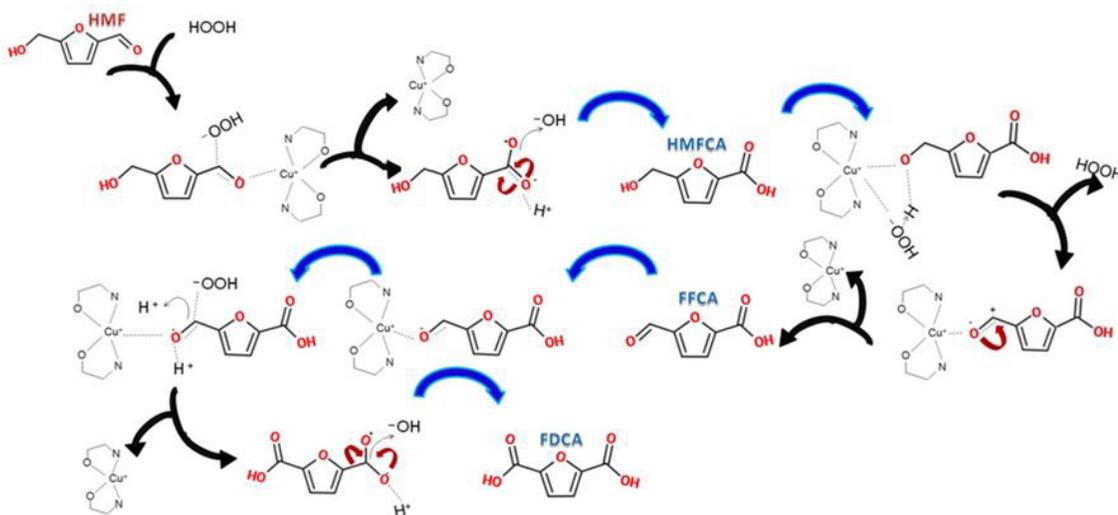


Fig. 54. Mecanismo de oxidación del HMF por la ruta HMFCFA.

Los resultados obtenidos a partir del sistema de reacción estudiado indican que los catalizadores complejos Salen metálicos de Co, Cu y Fe bajo las condiciones de reacción antes mencionadas, presentan selectividad hacia la ruta del DFF; debido a que se obtuvo mayor selectividad hacia los productos DFF y FDCA. Por lo que el FDCA puede estarse formando a partir de la oxidación de DFF de acuerdo al mecanismo descrito en la Fig. 53.

Los catalizadores complejos Salen metálicos mostraron preferencia por oxidar la molécula del HMF por el lado del grupo alcohol, atrayendo el oxígeno del alcohol y extrayendo el hidrógeno del hidroxilo; lo que concuerda con el mecanismo de oxidación reportado previamente con catalizadores de Co bases de Schiff sin soportar, empleados en la oxidaciones de compuestos fenólicos para-substituidos [39].

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.1 Oxidación de fenol

La actividad catalítica del catalizador complejo Salen en solución acuosa fue evaluada, usando el catalizador en forma sólida (aplicado en una reacción catalítica heterogénea) al usar diferentes soportes y en presencia de oxígeno molecular como agente oxidante, utilizando aire en la reacción. Los resultados mostraron una selectividad de 100% hacia catecol, cuando el agente oxidante usado fue O_2 , mientras que al utilizar H_2O_2 , el rendimiento de fue casi nulo. Al usar un pH alcalino de 12.6, se obtuvo una alta conversión de 60% manteniéndose el 100% de selectividad hacia catecol (fenol 0.6 mM, $50^\circ C$); no obstante, el catalizador se disolvió en la solución de reacción volviéndose un sistema catalítico homogéneo. La morfología característica del SBA-15 con canales hexagonales y alta área superficial específica favoreció la dispersión del complejo Co Salen en el soporte, así como la difusión de los productos y reactivos que contribuye a un mejor desempeño catalítico. La determinación de la cinética se logró con éxito y en concordancia con una reacción reversible de primer orden. La $E_a = 63$ y 57 kJ/mol es muy cercana a 57 kJ/mol, que ha sido reportada previamente para hidroxilación de fenol con un catalizador complejo de cobalto (II) y H_2O_2 .

6.2 Oxidación de HMF

Los catalizadores complejos Salen de Fe (III) y Cu (II) soportados sobre SBA-15 resultaron ser los más activos en la oxidación de HMF usando H_2O_2 como agente oxidante, sin embargo el de Fe (III) presentó una baja estabilidad. El H_2O_2 jugó un papel importante en la reacción, ya que afecta significativamente la conversión. Sin embargo tiene un efecto sinérgico con el catalizador pues sin éste la conversión no pasó del 40% , mientras que con el catalizador se alcanzó una conversión cercana al 100%. Bajo las condiciones de reacción la oxidación de HMF fue más selectiva hacia productos no identificados que se presume pueden ser producto de la ruptura del anillo furano. Con la disminución de la cantidad de H_2O_2 y por tanto de la conversión del HMF, se incrementó la selectividad hacia los productos DFF, FDCA, HMFCA y FFCA. Se logró un buen ajuste para los productos identificados (DFF, FDCA, HMFCA y FFCA) con el mecanismo propuesto de reacciones en paralelo, sin embargo, para el HMF el ajuste fue deficiente debido a la falta de información sobre los demás productos formados. La actividad mayor de acuerdo al metal de transición usado, $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ podría estar relacionada con los valores del potencial del electrodo estándar (E_0 , previamente reportados en la literatura), siendo más positivo para Cu^{2+} con $E_{0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V}$ y más negativo para Co^{2+} con $E_{0 \text{ Co}^{2+}/\text{Co}} = - 0.29 \text{ V}$, mientras que para Fe^{3+} $E_{0 \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}} = - 0.04$; lo que significa que Cu^{2+} es más oxidante. Sin embargo, las diferencias de la estructura molecular y transferencias energéticas pueden afectar también su desempeño, lo que puede estar relacionado con lo observado en los espectros de DR-UV-Vis donde las diferentes bandas de las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, metal-N (centro del

ligando) son más definidas para el complejo de Cu, mientras que para los demás catalizadores se dan solapamientos. El comportamiento de las curvas a partir de los datos experimentales de los productos identificados (DFF, FDCA, HMFCFA y FFCA) indica que su formación se está llevando a cabo mediante reacciones en paralelo. Por otro lado, no se logró un buen ajuste a los datos experimentales de la concentración de HMF, ya que se requiere mayor información sobre las demás reacciones que están ocurriendo. Se sugiere que los productos que no fueron identificados hasta el momento son resultado de la ruptura del anillo furano. Los catalizadores complejos Salen metálicos de Co, Cu y Fe mostraron mayor selectividad hacia la formación del DFF en comparación con HMFCFA, por lo que es más favorable la oxidación por el grupo alcohol de la molécula HMF que la oxidación del grupo aldehído de la misma.

CAPÍTULO 7

RECOMENDACIONES

- Analizar qué modificaciones se hicieron en el carbón activado como resultado del contacto de éste con la solución del complejo Co Salen. Elucidar cuál fue la razón de que el anclaje del complejo no resultara.
- Caracterizar por SEM, TEM (Microscopía electrónica de transmisión) y por difracción de rayos-X de bajo ángulo los catalizadores complejos metálicos sobre SBA-15 para conocer si hay diferencias en la estructura del SBA-15 entre los diferentes catalizadores y el soporte puro.
- Caracterizar los catalizadores por RMN (Resonancia magnética nuclear) de sólidos, para elucidar con exactitud la estructura de los catalizadores.
- Hacer pruebas de estabilidad a los diferentes catalizadores, así como pruebas de reuso.
- Estudiar si es factible la evaluación de otros solventes además del agua, en las reacciones de oxidación propuestas, con los catalizadores complejos Salen metálicos.

- Evaluar más ampliamente el efecto de la cantidad de H_2O_2 en la oxidación de HMF, mediante una serie de pruebas a diferentes concentraciones.
- Evaluar el efecto de la concentración inicial en la reacción de oxidación de HMF.
- Emplear la técnica de HPLC con detector de masas para elucidar los productos no identificados y así conocer cuál fue el producto mayoritario.
- Estudiar la manera de hacer más estable el catalizador Fe Salen/SBA-15, ya que presentó actividad pero baja estabilidad.

CAPÍTULO 8

REFERENCIAS

- [1] J. Li, J. Li, D. Zhang, C. Liu, Theoretical Elucidation of Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by a SO₃H-Functionalized Ionic Liquid, *The Journal of Physical Chemistry B*, 119 (2015) 13398-13406.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [3] J. Nie, J. Xie, H. Liu, Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on supported Ru catalysts, *Journal of Catalysis*, 301 (2013) 83-91.
- [4] C.A. Antonyraj, J. Jeong, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.-Y. Lee, J.K. Cho, Selective oxidation of HMF to DFF using Ru/ γ -alumina catalyst in moderate boiling solvents toward industrial production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1056-1059.
- [5] F. Rajabi, A heterogeneous cobalt(II) Salen complex as an efficient and reusable catalyst for acetylation of alcohols and phenols, *Tetrahedron Letters*, 50 (2009) 395-397.
- [6] F. Rajabi, Cobalt(II) schiff base functionalized mesoporous silica as an efficient and recyclable chemoselective acetalization catalyst, *JICS*, 7 (2010) 695-701.
- [7] F. Rajabi, A.M. Balu, F. Toreinia, R. Luque, A versatile supported cobalt(ii) complex for heterogeneously catalysed processes: conventional vs. microwave irradiation protocols, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 1051-1059.
- [8] F. Rajabi, R. Luque, J.H. Clark, B. Karimi, D.J. Macquarrie, A silica supported cobalt (II) Salen complex as efficient and reusable catalyst for the selective aerobic oxidation of ethyl benzene derivatives, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 510-513.
- [9] E.A. Karakhanov, A.L. Maximov, Y.S. Kardasheva, V.A. Skorkin, S.V. Kardashev, E.A. Ivanova, E. Lurie-Luke, J.A. Seeley, S.L. Cron, Hydroxylation of Phenol by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Copper(II) and Iron(III) Complexes: The Structure of the Ligand and the Selectivity of ortho-Hydroxylation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 4607-4613.
- [10] K.K. Bania, R.C. Deka, Zeolite-Y Encapsulated Metal Picolinate Complexes as Catalyst for Oxidation of Phenol with Hydrogen Peroxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 11663-11678.

- [11] T.S. Hansen, I. Sádaba, E.J. García-Suárez, A. Riisager, Cu catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid under benign reaction conditions, *Applied Catalysis A: General*, 456 (2013) 44-50.
- [12] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli, F. Cavani, Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 520-530.
- [13] P.W.S. C. Munoz de Diego, M.A. Dam, G.J.M. Gruter, WO Patent 2011/043660, (2011), assigned to Furanix Technologies BV.
- [14] R.T.H. M.A. Lilga, J. Hu, J.F. White, M.J. Gray, US 2010/0152470, (2010), assigned to Battelle Memorial Institute.
- [15] D.R.P. A. Shalkh, M.E. Janka, L.R. Partin US Patent 2014/0142328, (2014), assigned to Eastman Chemical Company.
- [16] C. GM., *The Central Role of Enzymes as Biological Catalysts, The Cell: A Molecular Approach* 2nd edition. Sunderland (MA): Sinauer Associates (2000).
- [17] H. Lange, S. Decina, C. Crestini, Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 1151-1173.
- [18] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 3552-3599.
- [19] A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 269-281.
- [20] H. Fiege, H.-W. Voges, T. Hamamoto, S. Umemura, T. Iwata, H. Miki, Y. Fujita, H.-J. Buysch, D. Garbe, W. Paulus, Phenol Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [21] K.C. Gupta, A.K. Sutar, Polymer Supported Schiff Base Complexes of Iron(III), Cobalt(II) and Nickel(II) Ions and their Catalytic Activity in Oxidation of Phenol and Cyclohexene, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44 (2007) 1171-1185.
- [22] K.C. Gupta, A. Kumar Sutar, C.-C. Lin, Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (2009) 1926-1946.
- [23] W.-J. Zhou, B. Albel, M.-Y. He, L. Bonneviot, Design of a bio-inspired copper (II) Schiff base complex grafted in mesoporous silica for catalytic oxidation, *Polyhedron*, 64 (2013) 371-376.
- [24] K. Kervinen, H. Korpi, J. Gerbrand Mesu, F. Soulimani, T. Repo, B. Rieger, M. Leskelä, B.M. Weckhuysen, Mechanistic Insights into the Oxidation of Veratryl Alcohol with Co(salen) and Oxygen in Aqueous Media: An in-situ Spectroscopic Study, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005 (2005) 2591-2599.
- [25] S.E. Allen, R.R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M.C. Kozlowski, Aerobic Copper-Catalyzed Organic Reactions, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 6234-6458.
- [26] T.N. Pham, D. Shi, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Aqueous-phase ketonization of acetic acid over Ru/TiO₂/carbon catalysts, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 169-178.
- [27] R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 1499-1597.

- [28] Z. Zhang, Z.K. Zhao, Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 1111-1114.
- [29] S. De, S. Dutta, A.K. Patra, B.S. Rana, A.K. Sinha, B. Saha, A. Bhaumik, Biopolymer templated porous TiO₂: An efficient catalyst for the conversion of unutilized sugars derived from hemicellulose, *Applied Catalysis A: General*, 435–436 (2012) 197-203.
- [30] Z. Zhang, Q. Wang, H. Xie, W. Liu, Z. Zhao, Catalytic Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural by Germanium(IV) Chloride in Ionic Liquids, *ChemSusChem*, 4 (2011) 131-138.
- [31] N. Nikbin, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, A First Principles-Based Microkinetic Model for the Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural, *ChemCatChem*, 4 (2012) 504-511.
- [32] P. Gamez, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, J. Reedijk, Room Temperature Aerobic Copper-Catalysed Selective Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 346 (2004) 805-811.
- [33] A.S. Amarasekara, D. Green, E. McMillan, Efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran using Mn (III)-salen catalysts, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 286-288.
- [34] N.-T. Le, P. Lakshmanan, K. Cho, Y. Han, H. Kim, Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-diformylfuran over VO²⁺ and Cu²⁺ ions immobilized on sulfonated carbon catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 464–465 (2013) 305-312.
- [35] B. Liu, Z. Zhang, K. Lv, K. Deng, H. Duan, Efficient aerobic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran catalyzed by magnetic nanoparticle supported manganese oxide, *Applied Catalysis A: General*, 472 (2014) 64-71.
- [36] J. Ma, Z. Du, J. Xu, Q. Chu, Y. Pang, Efficient Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran, and Synthesis of a Fluorescent Material, *ChemSusChem*, 4 (2011) 51-54.
- [37] J. Nie, J. Xie, H. Liu, Activated carbon-supported ruthenium as an efficient catalyst for selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran, *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 871-875.
- [38] Y. Román-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic, Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose, *Science*, 312 (2006) 1933-1937.
- [39] D. Cedeno, J.J. Bozell, Catalytic oxidation of para-substituted phenols with cobalt-Schiff base complexes/O₂—selective conversion of syringyl and guaiacyl lignin models to benzoquinones, *Tetrahedron Letters*, 53 (2012) 2380-2383.
- [40] G.J.K. Acres, A.J. Bird, J.W. Jenkins, F. King, The design and preparation of supported catalysts, in: C. Kemball, D.A. Dowden (Eds.) *Catalysis: Volume 4*, The Royal Society of Chemistry, 1981, pp. 1-30.
- [41] F. Rajabi, A highly efficient and reusable mesoporous supported Co(II) catalyst for chemoselective deprotection of aryl acetates, *Tetrahedron Letters*, 50 (2009) 7256-7258.
- [42] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [43] D.A. Valdés-Acata, Eliminación de formaldehído vía húmeda con nanoparticulas de Pt soportadas en SBA-15, *Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México, D.F., 2013*, pp. 44.

- [44] O. Levenspiel, Chemical reaction engineering in: J.W. Sons (Ed.), 1999, pp. 668.
- [45] Y. Yang, Y. Zhang, S. Hao, Q. Kan, Tethering of Cu(II), Co(II) and Fe(III) tetrahydro-salen and salen complexes onto amino-functionalized SBA-15: Effects of salen ligand hydrogenation on catalytic performances for aerobic epoxidation of styrene, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1356-1366.
- [46] P. Karandikar, M. Agashe, K. Vijayamohan, A.J. Chandwadkar, Cu²⁺-perchlorophthalocyanine immobilized MCM-41: catalyst for oxidation of alkenes, *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 133-143.
- [47] X.-G. Zhou, X.-Q. Yu, J.-S. Huang, C.-M. Che, S.-G. Li, L.-S. Li, Asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by chromium binaphthyl Schiff base complex supported on MCM-41, *Chemical Communications*, (1999) 1789-1790.
- [48] C.K.P. Neeli, S. Ganji, V.S.P. Ganjala, S.R.R. Kamaraju, D.R. Burri, Oxidative coupling of primary amines to imines under base-free and additive-free conditions over AuNPs/SBA-NH₂ nanocatalyst, *RSC Advances*, 4 (2014) 14128-14135.
- [49] L. Saikia, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Comparative catalytic activity of Mn(Salen) complexes grafted on SBA-15 functionalized with amine, thiol and sulfonic acid groups for selective aerial oxidation of limonene, *Microporous and Mesoporous Materials*, 104 (2007) 225-235.
- [50] P. Karandikar, K.C. Dhanya, S. Deshpande, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, M. Agashe, Cu/Co-salen immobilized MCM-41: characterization and catalytic reactions, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 69-74.
- [51] S.K. Badamali, R. Luque, J.H. Clark, S.W. Breeden, Microwave assisted oxidation of a lignin model phenolic monomer using Co(salen)/SBA-15, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1010-1013.
- [52] C. Li-Juan, M. Fu-Ming, L. Guang-Xing, Co(II) Schiff base complexes on silica by sol-gel method as heterogeneous catalysts for oxidative carbonylation of aniline, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 981-985.
- [53] R. Ji, K. Yu, L.-L. Lou, S. Liu, Reactivity comparison of epoxidation of unfunctionalized olefins with different oxidants catalyzed by mesoporous silica supported unsymmetric chiral Mn(III) salen complexes in heterogeneous condition, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378 (2013) 7-16.
- [54] X. Chen, N. Xu, N. Li, L. Lu, Y. Cai, Y. Zhao, D. Wang, Programmable selectivity of metal-imine bond coordination in subcomponent self-assembly of a primary amine based block copolymer, *Soft Matter*, 9 (2013) 1885-1894.
- [55] Y. Yang, Y. Zhang, S. Hao, J. Guan, H. Ding, F. Shang, P. Qiu, Q. Kan, Heterogenization of functionalized Cu(II) and VO(IV) Schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity, *Applied Catalysis A: General*, 381 (2010) 274-281.
- [56] V.D. Chaube, S. Shylesh, A.P. Singh, Synthesis, characterization and catalytic activity of Mn(III)- and Co(II)-salen complexes immobilized mesoporous alumina, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241 (2005) 79-87.
- [57] L. Ma, F. Su, X. Zhang, D. Song, Y. Guo, J. Hu, Epoxidation of alkenes catalyzed by highly ordered mesoporous manganese-salen-based hybrid catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 184 (2014) 37-46.
- [58] K. Yu, Z. Gu, R. Ji, L.-L. Lou, F. Ding, C. Zhang, S. Liu, Effect of pore size on the performance of mesoporous material supported chiral Mn(III) salen complex for the epoxidation of unfunctionalized olefins, *Journal of Catalysis*, 252 (2007) 312-320.

- [59] L. Ma, F. Su, W. Guo, S. Zhang, Y. Guo, J. Hu, Epoxidation of styrene catalyzed by mesoporous propylthiol group-functionalized silica supported manganese(III) salen complexes with different pore morphologies, *Microporous and Mesoporous Materials*, 169 (2013) 16-24.
- [60] M. Salavati-Niasari, M. Bazarganipour, Synthesis, characterization and catalytic oxidation properties of multi-wall carbon nanotubes with a covalently attached copper(II) salen complex, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7610-7617.
- [61] T. Kurahashi, H. Fujii, Unique Ligand-Radical Character of an Activated Cobalt Salen Catalyst That Is Generated by Aerobic Oxidation of a Cobalt(II) Salen Complex, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 3908-3919.
- [62] D.J. Darensbourg, C.G. Ortiz, D.R. Billodeaux, Synthesis and structural characterization of iron(III) salen complexes possessing appended anionic oxygen donor ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 2143-2149.
- [63] W. Geng, Q. Yuan, X. Jiang, J. Tu, L. Duan, J. Gu, Q. Zhang, Humidity sensing mechanism of mesoporous MgO/KCl-SiO₂ composites analyzed by complex impedance spectra and bode diagrams, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174 (2012) 513-520.
- [64] Z. Chen, F. Shan, L. Cao, G. Fang, Synthesis and thermal properties of shape-stabilized lauric acid/activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102 (2012) 131-136.
- [65] A. Majhi, P. Monash, G. Pugazhenthii, Fabrication and characterization of γ -Al₂O₃-clay composite ultrafiltration membrane for the separation of electrolytes from its aqueous solution, *Journal of Membrane Science*, 340 (2009) 181-191.
- [66] Y. Zidane, A. Ourari, T. Bataille, P. Hapiot, D. Hauchard, Electrochemical study with cavity microelectrode containing clay-supported Mn(III)salen complex – Dioxygen activation with cytochrome P450 model, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 641 (2010) 64-70.
- [67] H. Omi, B. Nagasaka, K. Miyakubo, T. Ueda, T. Eguchi, High-pressure ¹²⁹Xe NMR study of supercritical xenon confined in the mesopores of FSM-16, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 1299-1303.
- [68] D.P. Serrano, J. Aguado, C. Vargas, A comparison of methods for the heterogenization of the chiral Jacobsen catalyst on mesostructured SBA-15 supports, *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 172-179.
- [69] J. Nakazawa, B.J. Smith, T.D.P. Stack, Discrete Complexes Immobilized onto Click-SBA-15 Silica: Controllable Loadings and the Impact of Surface Coverage on Catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 2750-2759.
- [70] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2008.
- [71] R. Luque, S.K. Badamali, J.H. Clark, M. Fleming, D.J. Macquarrie, Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions, *Applied Catalysis A: General*, 341 (2008) 154-159.
- [72] N. Anand, K.H.P. Reddy, V. Swapna, K.S.R. Rao, D.R. Burri, Fe(III) complex anchored SBA-15 is a new heterogeneous catalyst for the cleavage of aliphatic CC bond of styrene and its derivatives, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (2011) 132-140.

- [73] Y. Yang, S. Hao, P. Qiu, F. Shang, W. Ding, Q. Kan, A novel copper(II) complex bearing salicylaldehyde immobilized on SBA-15 and its catalytic performances in styrene oxidation by hydrogen peroxide, *Reac Kinet Mech Cat*, 100 (2010) 363-375.
- [74] S.F. Mapolie, J.L. van Wyk, Synthesis and characterization of dendritic salicylaldehyde complexes of copper and cobalt and their use as catalyst precursors in the aerobic hydroxylation of phenol, *Inorganica Chimica Acta*, 394 (2013) 649-655.
- [75] M.R. Maurya, I. Jain, S.J.J. Titinchi, Coordination polymers based on bridging methylene group as catalysts for the liquid phase hydroxylation of phenol, *Applied Catalysis A: General*, 249 (2003) 139-149.
- [76] H.S. Abbo, S.J.J. Titinchi, C. Shri, R. Prasad, Investigation of $[\text{Ni}\{\text{Me}_4\text{Bzo}_2[14]\text{aneN}_4\}]\text{Cl}_2$ catalyzed selective hydroxylation of phenol to catechol by H_2O_2 in the homogeneous medium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 218 (2004) 125-132.
- [77] J.-S. Choi, S.-S. Yoon, S.-H. Jang, W.-S. Ahn, Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts, *Catalysis Today*, 111 (2006) 280-287.
- [78] K.C. Gupta, A.K. Sutar, Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272 (2007) 64-74.
- [79] K. Kervinen, H. Korpi, M. Leskelä, T. Repo, Oxidation of veratryl alcohol by molecular oxygen in aqueous solution catalyzed by cobalt salen-type complexes: the effect of reaction conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 203 (2003) 9-19.
- [80] Arthur E. Martell, D.T. Sawyer, *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum Press, New York (1987) 87-107.
- [81] D.A. Atwood, J.A. Jegier, N.F. Lindholm, K.J. Martin, D. Rutherford, Synthesis, structure and reactivity of Salan H_2 -metal complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 38 (1996) 305-318.
- [82] J.J. Bozell, B.R. Hames, D.R. Dimmel, Cobalt-Schiff Base Complex Catalyzed Oxidation of Para-Substituted Phenolics. Preparation of Benzoquinones, *The Journal of Organic Chemistry*, 60 (1995) 2398-2404.
- [83] W. Hu, J.-z. Li, Y. Wang, J. Du, C.-w. Hu, X.-c. Zeng, Studies on Phenol Oxidation with H_2O_2 Catalyzed by Schiff Base Cobalt (II) Complexes in Micellar Solution, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29 (2008) 1476-1483.
- [84] X. Jia-Qing, X. Bin, X. Bin, H. Wei, Z. Xian-Cheng, Oxidation Reaction of Phenol with H_2O_2 Catalyzed by Metallomicelles Made of Co (II) and Cu (II) Complexes of Imidazole Groups and Micelle as Mimic Peroxidase, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27 (2006) 481-487.
- [85] M.A. Vannice, S.H. Hyun, B. Kalpakci, W.C. Liauh, Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions, *Journal of Catalysis*, 56 (1979) 358-362.
- [86] E.Y.Y.a.H. Deveci, Factors Affecting Decomposition of Hydrogen Perox, *Proceedings of the XIIth International Mineral Processing Symposium*, 6-8 October 2010 (2010) 609-616.
- [87] S. Li, K. Su, Z. Li, B. Cheng, Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H_2O_2 catalyzed by a molybdenum complex, *Green Chemistry*, (2016).