



Uso de materiales laminares tipo cobalto-molibdato como potenciales catalizadores en la transformación de limoneno

Maurin Salamanca¹, Yordy Licea², Adriana Echavarría¹, Arnaldo Faro^{1,2}, Luz Palacio^{1*}

1) Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Calle 67 No. 53-108, Ciudad Universitaria, Medellín, Colombia.

2) Departamento de Físicoquímica, Instituto de Química, Universidad Federal de Río de Janeiro, Ilha do Fundão, CT bloco A, Río de Janeiro, Brasil

(*) luzamparopalacio@gmail.com

Recibido: 22/05/2009

Revisado: 01/11/2009

Aceptado: 02/11/2009

Resumen:

Se llevó a cabo la transformación catalítica de limoneno usando cuatro materiales basados en molibdeno y cobalto. Dos de ellos se prepararon mediante síntesis hidrotérmica y co-precipitación, obteniéndose sólidos laminares (CoMoΦ_x, CoMoΦ_y), y los otros dos se obtuvieron mediante la calcinación de los sólidos laminares (CoMoΦ_x500 y CoMoΦ_y350). Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), reducción con H₂ a temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y espectroscopía de absorción atómica (AAS). La mayor selectividad se obtuvo para los óxidos de limoneno (26%) con CoMoΦ_x500.

Palabras clave: molibdeno; materiales bimetálicos; limoneno; oxidación.

Abstract

Use of layered cobalt molybdate materials like potential catalysts in the transformation of limonene. Limonene catalytic transformation was carried-out with four cobalt and molybdenum-based materials: two of them were prepared by hydrothermal synthesis and co-precipitation, whereby layered materials were obtained (CoMoΦ_x and CoMoΦ_y). The two remaining materials were obtained by means of calcination of the layered solids (CoMoΦ_x500 y CoMoΦ_y350). The catalysts were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), H₂ Temperature-Programmed Reduction (TPR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The better selectivity was 26% for limonene oxide with CoMoΦ_x500

Keywords: Cobalt; molybdenum; bimetallic materials; limonene; oxidation.

Introducción

Los terpenos son compuestos naturales muy utilizados como materia prima en la elaboración de productos de alto valor agregado para industrias como la farmacéutica, cosmética, agroquímica, alimenticia y de pinturas, entre otras¹, y son constituyentes de muchos aceites esenciales que se encuentran abundantemente en la naturaleza. De ellos, el limoneno, α-pineno y el β-pineno son utilizados en las industrias de perfumes, fragancias y saborizantes².

Por su estructura molecular, el limoneno permite obtener diversos compuestos oxigenados, tal como los epóxidos de limoneno^{3,4}; ellos son compuestos de gran interés, ya que son usados como intermedios para la obtención de

productos de mayor valor agregado⁵. Entre las crecientes aplicaciones de la oxidación de limoneno figura la producción de la S-carvona y el carveol^{6,7}.

Tradicionalmente la oxidación de los terpenos se lleva a cabo mediante procesos estequiométricos, utilizando diversas sustancias como perácidos, clorohidrinás o permanganatos; este tipo de reactivos no son aceptables debido a sus implicaciones económicas y/o ambientales⁸. Mediante catálisis homogénea la oxidación de terpenos presenta inconvenientes asociados con la corrosión, la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción y su reutilización⁹. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos catalizadores heterogéneos que puedan ser usados en estos sistemas de reacción.

Los metales de transición de valencia alta como el molibdeno son efectivos en la oxidación selectiva de terpenos mediante catálisis heterogénea^{8,10,11}, de igual manera el cobalto es conocido por la capacidad de catalizar reacciones de oxidación¹². Los molibdatos de metales de transición, como el cobalto y el níquel, han sido empleados en diversas reacciones como catalizadores, sobresaliendo en la oxidación de alcanos y alquenos ligeros¹³⁻¹⁵.

La función catalizadora de los compuestos bimetálicos ha llamado la atención particularmente en las últimas dos décadas, ya que pueden ser usados como catalizadores ácidos en las reacciones de oxidación, tanto en solución como en estado sólido⁹.

Los sólidos laminares están compuestos por estructuras que se extienden en dos dimensiones. Cada lámina está conformada por átomos enlazados fuertemente, y entre ellas existe una unión más débil del tipo Van der Waals. En la región interlaminar generalmente se encuentran hospedados los iones compensantes de la carga eléctrica neta de la lámina, que puede ser del tipo aniónica o catiónica. Algunos ejemplos de compuestos laminares inorgánicos son las arcillas, hidrotalcitas, fosfatos, molibdatos, vanadatos y cromatos de metales de transición. Es usual que cuando se intente hacer un tratamiento térmico a este tipo de materiales se formen óxidos mixtos. Dicha característica es aprovechada en catálisis para la producción de catalizadores tipo óxido soportado o másico, a través de la calcinación de un precursor laminar¹⁶.

Adicionalmente, la oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , es muy útil debido a que tiene un bajo costo. Además, el H_2O_2 tiene un alto contenido de oxígeno activo (> 47% en peso) y el subproducto generado, el agua, no presenta problemas de tipo ambiental. Sin embargo, la principal desventaja del H_2O_2 es su inestabilidad, este proceso puede ser acelerado por la presencia de metales de valencia variable^{17,18}. Otros tipos de agentes oxidantes presentan el problema de necesitar iniciadores, generar desechos tóxicos o ser de difícil manipulación debido a su alta reactividad^{19,20}.

Por tanto, se plantea la necesidad de desarrollar catalizadores heterogéneos para la transformación catalítica de terpenos, que puedan presentar buen

desempeño, con el empleo de agentes oxidantes ambientalmente aceptables.

En este artículo se reporta la síntesis y caracterización de dos materiales en su forma laminar y calcinada, tipo cobalto molibdato, y su actividad catalítica en la transformación del limoneno usando H_2O_2 como agente oxidante a temperaturas de 40° y 60°C, con un tiempo de reacción de dos horas.

Parte experimental

Preparación de catalizadores

Inicialmente se preparó un material laminar denominado $CoMo\Phi_x$ sintetizado en nuestro laboratorio, mediante síntesis hidrotérmica, siguiendo un procedimiento similar al reportado Palacio et al²¹, con temperatura y tiempo de cristalización diferentes. El $CoMo\Phi_y$ fue obtenido mediante el método de co-precipitación. La síntesis se llevó a cabo preparando soluciones con fuentes de los metales, las cuales se mezclaron y se homogeneizaron durante el tiempo necesario para formar el gel. Posteriormente, se adicionó un agente precipitante y se dejó cristalizar durante un tiempo y temperatura determinado, al final los cristales se recuperaron por filtración. Los dos materiales laminares así obtenidos, Φ_x y Φ_y , fueron calcinados a 500°C y 350°C, respectivamente, y se denominaron $CoMo\Phi_x500$ y $CoMo\Phi_y350$. Las temperaturas de calcinación fueron elegidas en base al comportamiento térmico, es decir, a la temperatura a la cual la mayor parte de los compuestos volátiles hubieren salido. Esto se observa por medio del análisis termogravimétrico. En la Tabla 1 se presentan las condiciones de síntesis y la composición molar del gel a partir del cual se obtuvo cada uno de los materiales laminares.

Caracterización de los materiales

Se realizó difracción de rayos X a los cuatro materiales en un equipo Rigaku modelo Miniflex con fuente de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operada a 40 kV y 30 mA para valores de 5 a 40°, a una velocidad de barrido de 2°/min. Los análisis termogravimétrico y térmico diferencial fueron realizados en equipos TA Instruments Hi-Res TGA 2950 y DSC 2920, respectivamente, en un rango de temperatura de 30 a 800°C, a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno. El análisis

Tabla 1 Condiciones de síntesis de los catalizadores laminares.

Catalizador	Composición molar del gel	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
$CoMo\Phi_x$	$H_2N(CH_2)_2NH_2:Na_2O:MoO_3:CoSO_4:169H_2O$	100	24
$CoMo\Phi_y$	$MoO_3:Co(NO_3)_2:3NH_4OH:186H_2O$	80	4

elemental de los materiales se realizó mediante espectrometría de absorción atómica usando un equipo Unicam 969 AA Solaar. Los análisis de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum One, las muestras se prepararon en forma de pastillas al ~ 1% (p/p) en KBr. Los análisis de reducción a temperatura programada se llevaron a cabo en un equipo Zeton Altamira AMI-70. Se hizo un pretratamiento, calentando desde la temperatura ambiente hasta 300°C, bajo atmósfera de argón. La reducción del catalizador se llevó a cabo con un flujo de 30 ml/min de una mezcla de H₂ (10%vol)/Ar y aumentando la temperatura desde la ambiente hasta 1000°C a 10°C/min.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor batch, con agitación y control de temperatura. La mezcla de reacción se preparó con 6,16 mmol de limoneno, 9,01 mmol de peróxido de hidrógeno al 30% (v/v), y como solvente se usó 31,57 mmol de ter-butanol. La cantidad de catalizador fue 100 mg. La reacción se realizó durante dos horas y a temperaturas de 40°C y 60°C.

Se tomaron alícuotas de la mezcla líquida después de reacción y se analizaron por cromatografía de gases (CG), usando un equipo 6890N Agilent Technologies, equipado con un detector de ionización de llama y empleando una columna HP-5 de 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. Los sustratos y productos fueron identificados por comparación del tiempo de retención utilizando patrones de los mismos. La cuantificación del limoneno y sus productos de reacción se realizó por el método de normalización de áreas, por tanto, la conversión se expresó en términos de porcentaje como la relación entre la cantidad de sustrato que reaccionó y la cantidad de sustrato inicial. La selectividad hacia los productos de interés se obtuvo como la relación entre el área de dicho producto y la cantidad de sustrato que reaccionó, expresada como porcentaje. Se hicieron los blancos, bajo las mismas condiciones de reacción, sin catalizador, y no se observó actividad.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

Difracción de rayos X: El difractograma del material CoMoΦx (Figura 1.A.) coincide con los datos reportados por Palacio y colaboradores²¹. En el material calcinado se observa una fase cristalina correspondiente a NaCo_{2,5}(MoO₄)₃, lo cual fue determinado a través de comparación con las bases de datos PDF (Powder Diffraction File) con número 17-925, estudiada por Smith e Ibers²². La asignación de la fase Φy al material denominado CoMoΦy (Figura 1.B.) se realizó por

comparación del difractograma obtenido con el reportado por Ying y colaboradores, para materiales isomórficos en los sistemas Zn-Mo²³ y Ni-Mo²⁴. El difractograma del material CoMoΦy calcinado a 350°C sugiere la formación de la fase β-CoMoO₄ previamente estudiado por Smith²⁵, la cual es estable a altas temperaturas.

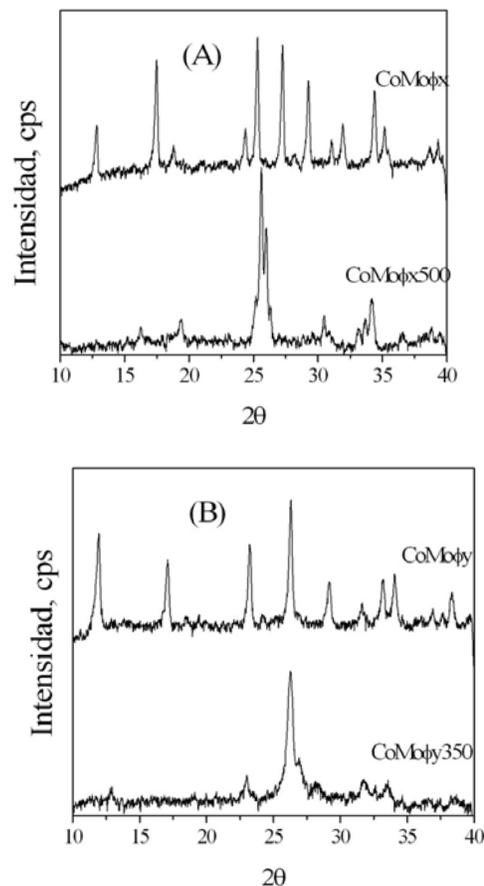
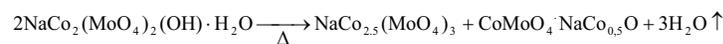


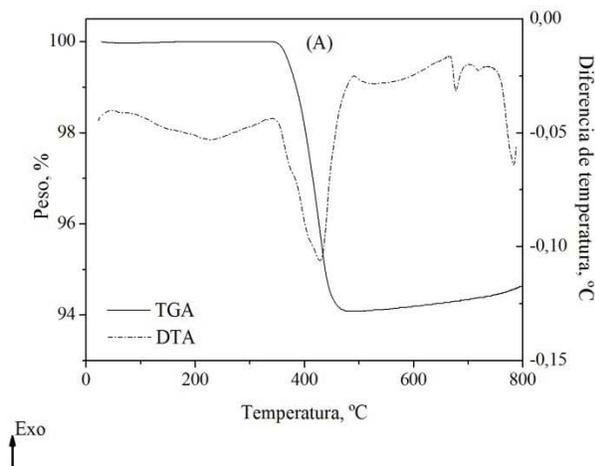
Figura 1 Difractogramas (A) CoMoΦx y CoMoΦx500 (B) CoMoΦy y CoMoΦy350

Análisis térmico: En la Figura 2A se muestran los termogramas obtenidos para el CoMoΦx y en la 2B para el CoMoΦy. El TGA de la figura 2A exhibe un solo evento térmico, que ocurre entre 350 – 480°C, correspondiente a una pérdida total del 5,3%, el cual se atribuye a la pérdida de agua de cristalización del material. Esto se confirma en el DTA, con un evento endotérmico en el mismo rango de temperatura. La descomposición térmica está dada por la reacción:



Esta reacción de descomposición se desarrolló teniendo en cuenta el análisis químico y el difractograma del sólido calcinado. Por medio de la identificación por DRX se halló la fase cristalina NaCo_{2,5}(MoO₄)₃, sin embargo si se hace

un balance elemental antes y después de la calcinación o TGA, se observa que no se cumple. Para cerrar el balance debería existir la fase $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{NaCo}_{0.5}\text{O}$, pero esta no aparece en el difractograma, por ello se supone que está presente, pero es amorfa.



Para el CoMoPhi_y , se observa una pérdida de 11,9% de peso entre 100 – 350°C, el cual corresponde a dos eventos exotérmicos por la evolución de las especies volátiles del sólido laminar, agua de cristalización y amonio, éste último presente en la estructura como catión de compensación.

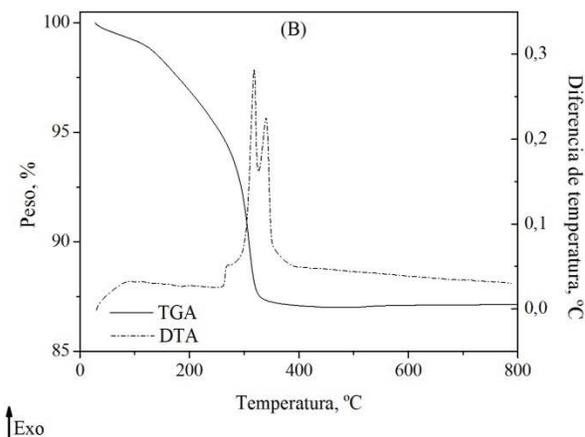


Figura 2 Análisis térmico de los materiales laminares (A) CoMoPhi_x (B) CoMoPhi_y

Análisis elemental: En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis de los materiales laminares para cobalto, molibdeno y sodio, mediante espectrometría de absorción atómica y el porcentaje de agua y amonio con el análisis termogravimétrico. La composición obtenida para el material Φ_x corresponde a la reportada²¹, la fórmula para este material es $\text{NaCo}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$. Para la fase Φ_y se observa una no estequiometría, que ha sido estudiada en este tipo de materiales por Ying y Levine²⁶, quienes establecieron como fórmula general $(\text{NH}_4)\text{H}_{2X}\text{Co}_{3X}\text{O}(\text{OH})(\text{MoO}_4)_2$, con $0 < X < 3/2$. Teniendo en cuenta la relación molar experimental de Co/Mo, se determinó que para la fase Φ_y obtenida en este trabajo un valor de $X = 0,26$. Con la información del análisis térmico, se calcularon las moléculas de agua de hidratación. De acuerdo con esto, la descomposición térmica estaría dada por la reacción:

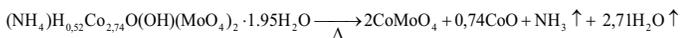


Tabla 2 Composición porcentual de los materiales laminares

Catalizador	Na	Mo	Co	NH ₄	H ₂ O
CoMoPhi_x	4,6	37,1	23,7	-----	6,4
CoMoPhi_y	-----	32,9	27,6	11,9	

Reducción a temperatura programada: Los perfiles obtenidos al llevar a cabo el análisis de los materiales calcinados se encuentran en la Figura 3. Para el

CoMoPhi_y350 se observa concordancia en las temperaturas de reducción con los estudios realizados al $\beta\text{-CoMoO}_4$ por Brito y Barbosa²⁷, los cuales establecieron que se produce una reducción a los estados oxidados de menor valencia, formando mezclas equimolares de $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ y Co_2MoO_4 , seguido por una reducción a los metales a alta temperatura; estos eventos ocurren a 565°C y 820°C, respectivamente. Adicionalmente se observa una reducción en 700°C, la cual podría atribuirse a la presencia de una fase amorfa, obtenida al calcar el material laminar; esta fase al ser amorfa no es observable por difracción de rayos X. El consumo de hidrógeno fue de 18630 micromoles de hidrógeno por gramo de catalizador, correspondiendo a 4,1 moles de H_2 /mol de catalizador, suponiendo que CoMoPhi_y350 está compuesta únicamente por CoMoO_4 . Teniendo en cuenta esta suposición, el consumo teórico correspondería a 4 moles de H_2 /mol de catalizador si se redujeran completamente todos los metales. El exceso podría atribuirse a óxido de cobalto, el cual normalmente reduce a temperaturas bajas (200-400°C), pero la temperatura de reducción puede aumentar en presencia de otros metales como Mo^{28,29}.

Para el CoMoPhi_x500 se observa reducción de las especies a partir de 550°C, el primer pico tiene su máximo en 710°C, adicionalmente hay otros que no se resuelven y aparecen a temperaturas mayores (740, 783, 878°C). Se espera que a la temperatura de 1000°C estén presentes en su forma metálica el Co y el Mo. La composición del sólido corresponde a la fórmula general

$\text{CoMoO}_4 \cdot 0,25\text{Na}_2\text{O}$, cuyo consumo de hidrógeno debería ser 4 moles/mol $\text{CoMo}\Phi \times 500$. De la integración de los picos del TPR se obtuvo un consumo de hidrógeno de 17791 micromoles de hidrógeno por mol de catalizador, correspondiendo a 3,9 moles/mol $\text{CoMo}\Phi \times 500$, lo cual indica una composición en el sólido muy cercana a la estequiométrica, sin embargo es posible que la pequeña diferencia en el consumo de hidrógeno se deba a una reducción incompleta de al menos uno de los metales

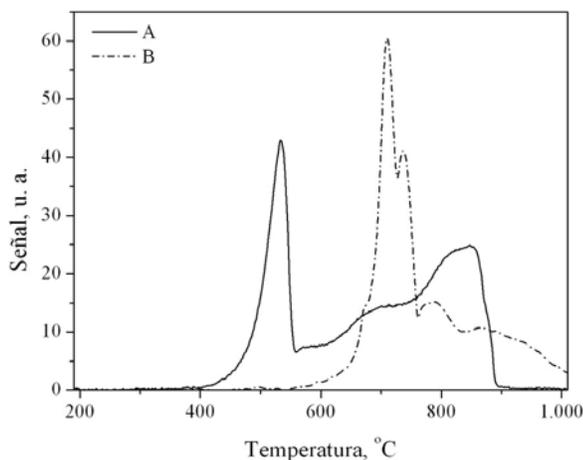


Figura 3 Perfil de reducción a temperatura programada (A) $\text{CoMo}\Phi y 350$ (B) $\text{CoMo}\Phi x 500$

Infrarrojo con transformada de Fourier: los espectros de infrarrojo que se obtuvieron para los materiales laminares y calcinados se encuentran en las Figuras 4 y 5. Para el $\text{CoMo}\Phi x$ sin calcinar se observan bandas en 930, 864, 810 y 773 cm^{-1} , las cuales son características del grupo MoO_4^{2-} , la primera corresponde a una extensión simétrica (O-Mo-O) y las tres siguientes corresponden a extensiones antisimétricas (O-Mo-O). Para el $\text{CoMo}\Phi x 500$ se observa la permanencia de las bandas características del ion molibdato, con pequeños desplazamientos, lo cual indica que el grupo MoO_4^{2-} se encuentra presente aun después de calcinado el material.

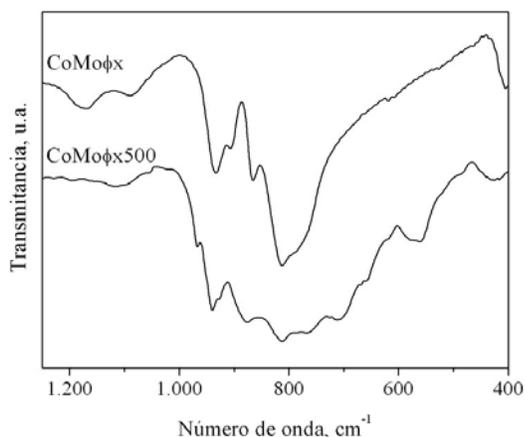


Figura 4 Espectros de infrarrojo del $\text{CoMo}\Phi x$ y $\text{CoMo}\Phi x 500$

El desplazamiento en los picos se puede presentar por el cambio en la estructura y la nueva fase formada, alterando las vibraciones del grupo MoO_4^{2-} . Son también observados picos adicionales que pueden corresponder a la fase amorfa formada durante la calcinación del material o la formación de $\beta\text{-CoMoO}_4$ no detectada mediante rayos X debido al tamaño de partícula o la cantidad formada de esta fase. Para el $\text{CoMo}\Phi y$ se observan bandas en 928, 865, 806 y 751 cm^{-1} , que corresponden a los modos de vibración del grupo MoO_4^{2-} descritos anteriormente, es decir, el molibdeno presenta coordinación tetraédrica. Para el $\text{CoMo}\Phi y 350$ se observan bandas en 943, 841, 784, 704 y 418 cm^{-1} , que corresponden a las reportadas para la estructura $\beta\text{-CoMoO}_4$, en donde el molibdeno tiene coordinación tetraédrica^{29,30}, lo cual confirma lo determinado por DRX.

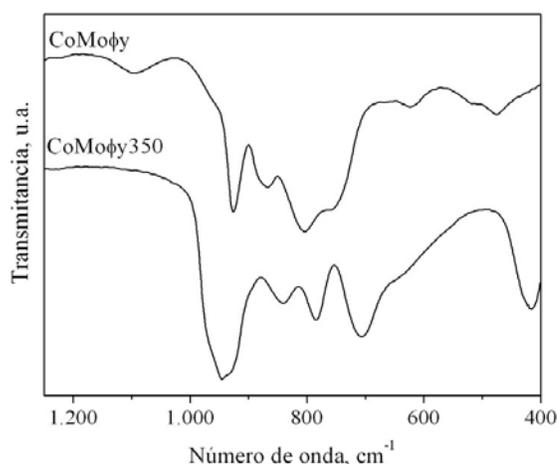


Figura 5 Espectros de infrarrojo del $\text{CoMo}\Phi y$ y $\text{CoMo}\Phi y 350$

Ensayos Catalíticos

En la Tabla 3 se pueden observar los porcentajes de conversión obtenidos a dos temperaturas de reacción, los cuales son muy similares, entre 6-7,7 %, indicando que no hay un efecto significativo al variar la temperatura. Este fenómeno podría atribuirse al consumo total de peróxido de hidrógeno o a la desactivación de los catalizadores.

Tabla 3 Conversión de Limoneno

Catalizador	Temperatura	
	40°C	60°C
$\text{CoMo}\Phi x$	7,6	7,7
$\text{CoMo}\Phi x 500$	6,4	6,6
$\text{CoMo}\Phi y$	6,3	6,3
$\text{CoMo}\Phi y 350$	6,5	6,5

En la Figura 6 y 7 se representa la selectividad obtenida con cada uno de los materiales hacia los tres productos de interés, óxidos de limoneno, carveol y carveol, a 40°C y 60°C, respectivamente. Se puede ver que la selectividad hacia los productos poco depende de la temperatura para la mayoría de los catalizadores, a excepción del CoMoΦx donde se favorece la selectividad hacia óxidos de limoneno a 40°C.

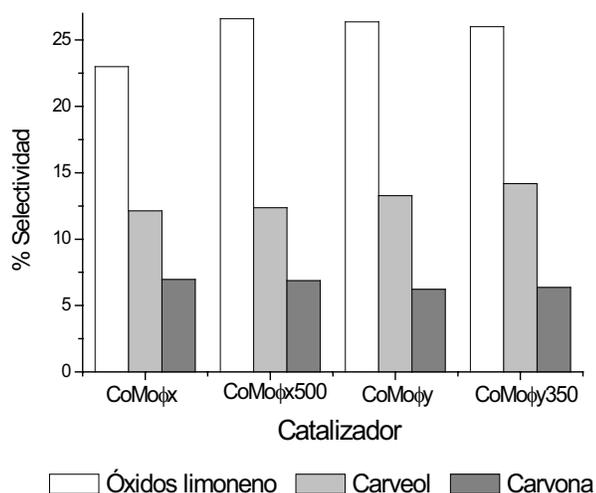


Figura 6 Selectividad a los diferentes productos a 40°C

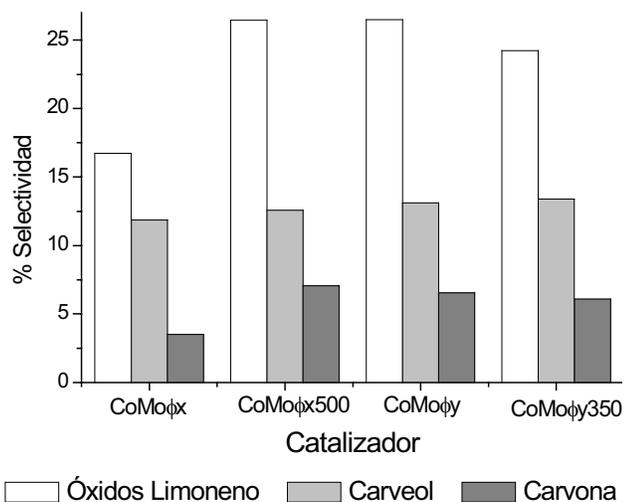


Figura 7 Selectividad a los diferentes productos a 60°C

Además se observa que los valores obtenidos de selectividad hacia los productos son muy similares, para todos los materiales probados, la reacción con todos los catalizadores fue más selectiva hacia la producción de óxidos de limoneno, con valores entre 17 y 27%. Estas semejanzas en la selectividad pueden deberse a la similitud de la composición de los catalizadores.

Conclusiones

Se obtuvieron dos sólidos laminares con fórmula general: $\text{NaH}_2\text{OC}_2\text{O}_2\text{H}(\text{MoO}_4)_2$ para la fase Φ_x y $\text{NH}_4\text{H}_{0,52}\text{Co}_{2,76}\text{O}(\text{OH})(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,95\text{H}_2\text{O}$ para la fase Φ_y . Los materiales calcinados a partir de estos precursores laminares están compuestos por óxidos mixtos, el catalizador $\text{CoMo}\Phi_x500$ por la fase cristalina $\text{NaCo}_{2,5}\text{MoO}_3$ y la fase amorfa $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{NaCo}_{0,5}\text{O}$, y el catalizador $\text{CoMo}\Phi_y350$ está compuesto por la fase β - CoMoO_4 y CoO .

El comportamiento catalítico presentado aquí hace parte de un trabajo exploratorio, donde se evidenció que los catalizadores tipo cobalto-molibdato provenientes de la calcinación de precursores laminares tienen buena selectividad hacia productos de oxidación de limoneno, importantes en la química fina. Sin embargo quedan planteados trabajos futuros con el fin de profundizar la evaluación catalítica de los materiales.

Agradecimiento

Los autores agradecen el soporte financiero brindado por Colciencias y el CNPq en la financiación del proyecto de Movilidad: "Aplicaciones catalíticas de óxidos laminares de metales de transición". A la Universidad de Antioquia por el apoyo mediante su programa de Jóvenes Investigadores y la financiación del Proyecto de Sostenibilidad del CODI.

Referencias

1. R. T. Morrison, R. N. Boyd. *Química orgánica*. Quinta Edición. Editorial Addison Wesley Longman. pp. 405-406 (1998).
2. J. M. Derfer, M. M. Derfer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Kirk-Othmer/Wiley. pp. 803-838 (1978).
3. S. Casuscelli, E. Herrero, M. Crivello, C. Pérez, M.G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto. "Application of complex heteropolytungstates in limonene epoxidation by H_2O_2 in biphasic medium". *Catal. Today*, 107, 230-234 (2005).
4. C. J. Liu, W. Y. Yu, S. G. Li, C. M. Che. "Ruthenium *meso*-Tetrakis(2,6-dichlorophenyl) porphyrin Complex Immobilized in Mesoporous MCM-41 as a Heterogeneous Catalyst for Selective Alkene Epoxidations". *J. Org. Chem.*, 63, 7364-7369 (1998).
5. G. T. Austin, *Fragrances. Flavors and food additives, Shelves chemical process industries*. 5th edition. McGraw-Hill. USA. pp. 1-19 (1984).
6. R. J. Ciguere, G. van Ilseman, H. M. R. Hoffman. "Terpenes and terpenoid compounds. 9. Homologs of monocyclic monoterpenes. Tetramethylated derivatives of carveone, carveol, β -terpineol, sobrerol, and related compounds". *J. Org. Chem.*, 25, 4948-4954 (1982).

7. N. K. Kala Raj, V. G. Puranik, C. Gopinathan, A.V. Ramaswamy. "Selective oxidation of limonene over sodium salt of cobalt containing sandwich-type polyoxotungstate $[\text{WCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{W}_9\text{CoO}_{34}\}_2]^{10-}$ ". **Appl. Catal. A.**, **256**, 265-273 (2003).
8. G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro. *Selective oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, pp. 10-12 (2001).
9. M. Misono, N. Mizuno. "Heterogeneous Catalysis". **Chem. Rev.**, **98**, 199-218 (1998).
10. E. R. Herrero, S. G. Casuscelli, M. E. Crivello, C. F. Perez, G. Ghione, L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, M. N. Blanco. "Effect of reaction conditions on limonene epoxidation with H_2O_2 catalyzed by supported Keggin heteropolycompounds". **Appl. Catal. A.**, **274**, 115-122 (2004).
11. I. Moiseev. "Hydrogen peroxide, water oxide and catalysis". **J. Mol. Catal. A.**, **127**, pp. 1-23 (1997).
12. J. H. Clark, D. J. Macquarrie. "Environmentally friendly catalytic methods". **Chem. Soc. Rev.**, **25**, 303-310 (1996).
13. Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su. "Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation". **Chem. Rev.**, **105**, 1603-1662 (2005).
14. A. L. Villa, E. Dirk, P. Jacobs. "Epoxidación de limoneno con catalizadores heterogéneos de Mo y W". **Rev. Fac. Ing.**, **Vol. 27**, 42-48 (2002).
15. V. C. Corberán. "Novel approaches for the improvement of selectivity in the oxidative activation of light alkanes". **Catal. Today**, **99**, 33-41 (2005).
16. S. Pergher, A. Corma, V. Fornes. "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades". **Quim Nova**, **22**, 693-709 (1999).
17. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends. "Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments". **Appl. Catal. A.**, **212**; 175-187 (2001).
18. S. R. G. Carrazán, C. Martín, V. Rives, R. Vidal. "Selective oxidation of isobutene to methacrolein on multiphasic molybdate-based catalysts". **Appl. Catal. A.**, **135**, 95-123 (1996).
19. G. Sienel, R. Reith, K.T. Rowbottom. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Publisher VCH. Weinheim. pp. 14 (1995).
20. Y. S. Yoona, N. Fujikawaa, W. Uedab, Y. Moro-okaa, K. W. Lee. "Propane oxidation over various metal molybdate catalysts". **Catal. Today**, **24**, 327-333 (1995).
21. L. A. Palacio, C. Saldarriaga, A. Echavarría. "Crystal structure a cobalt molybdate type Φx : $\text{NaCo}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ ". **Int. J. Inor. Mater.**, **3**. 367-371 (2001).
22. J.A. Ibers, G. W. Smith. "The crystal structure of cobalt molybdate CoMoO_4 ". **Acta Cryst.**, **19**, 269-275 (1965).
23. J. Y. Ying, D. Levin, S. L. Soled. "Chimie Douce synthesis of a layered ammonium zinc molybdate". **Chem. Mater.**, **8**, 836-843 (1996).
24. J. Y. Ying, D. Levin, S. L. Soled. "Crystal structure of an Ammonium nickel molybdate prepared by chemical precipitation". **Inor. Chem.**, **35**, 4191-4197 (1996).
25. G.W. Smith. "The crystal structures of cobalt molybdate CoMoO_4 and nickel molybdate NiMoO_4 ". **Acta Cryst.**, **15**, 1054-1057 (1962).
26. D. Levin, J. Y. Ying. "Oxidative dehydrogenation of propane by non-stoichiometric nickel molybdates". R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons. *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*. pp. 367-373 (1997).
27. J.L. Brito, A.L. Barbosa. "Effect of phase composition of the oxidic precursor on the HDS activity of the sulfided molybdates of Fe (II), Co (II) and Ni (II)". **J. Catal.**, **171**, 467-475 (1997).
28. R. Nava, J. Morales, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro. "Influence of the preparation method on the activity of phosphate containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization". **Appl. Catal. A.**, **321**, 58-70 (1997).
29. J.A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, J. L. Brito. "Reduction of CoMoO_4 and NiMoO_4 : in situ time-resolved XRD studies". **Catal. Lett.**, **24**, 103-109 (2002).
30. I. Matsuura, S. Mizuno, H. Hashiba. "Acidic properties of molybdate based catalysts for propylene oxidation". **Polyhedron**, **5**, 111-117 (1986).