

D.S. Argüello* (1); N.F. Bálsamo (1); G.A. Eimer (1); M.E. Crivello (1)

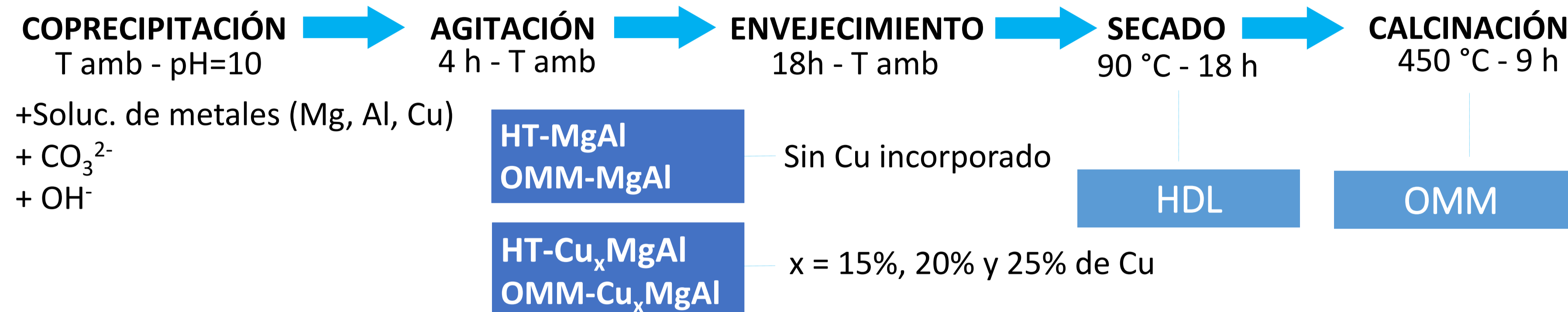
(1) Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina.

* darguello@frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

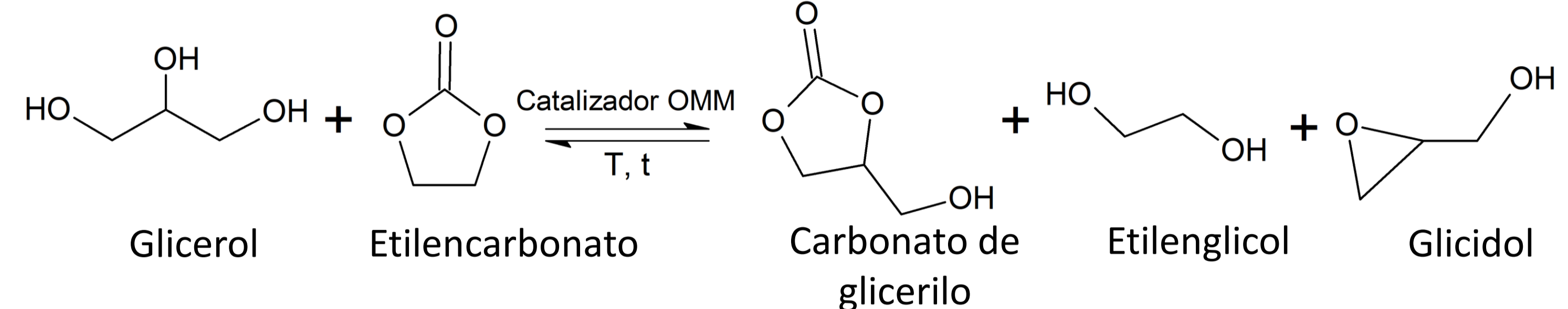
El biodiesel, como una posible alternativa a los combustibles fósiles, genera un 10% en peso de glicerol como subproducto, que debe valorizarse para mejorar la competitividad económica del biodiesel [1]. El carbonato de glicerilo (CG) es un nuevo e importante derivado del glicerol debido a su baja toxicidad, presión de vapor e inflamabilidad, y estructura con grupo bifuncional. El CG se ha utilizado en la industria farmacéutica, cosmética, de plásticos, etc. La transesterificación entre glicerol y etilencarbonato, se considera un método prospectivo para la síntesis de CG. Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son un tipo de nanoarcillas aniónicas de estructura laminar. Se los denomina hidrotalcita cuando su composición es solo Mg y Al y su fórmula general es: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. La incorporación de un tercer metal en su estructura permite modificar su comportamiento catalítico tanto en la actividad como en la selectividad. Al calcinarlos a alta temperatura se obtienen los óxidos metálicos mixtos (OMM) con gran superficie específica, alta dispersión de los cationes, estabilidad térmica y propiedades básicas que permiten un incremento del rendimiento catalítico [2].

SÍNTESIS DE CATALIZADORES



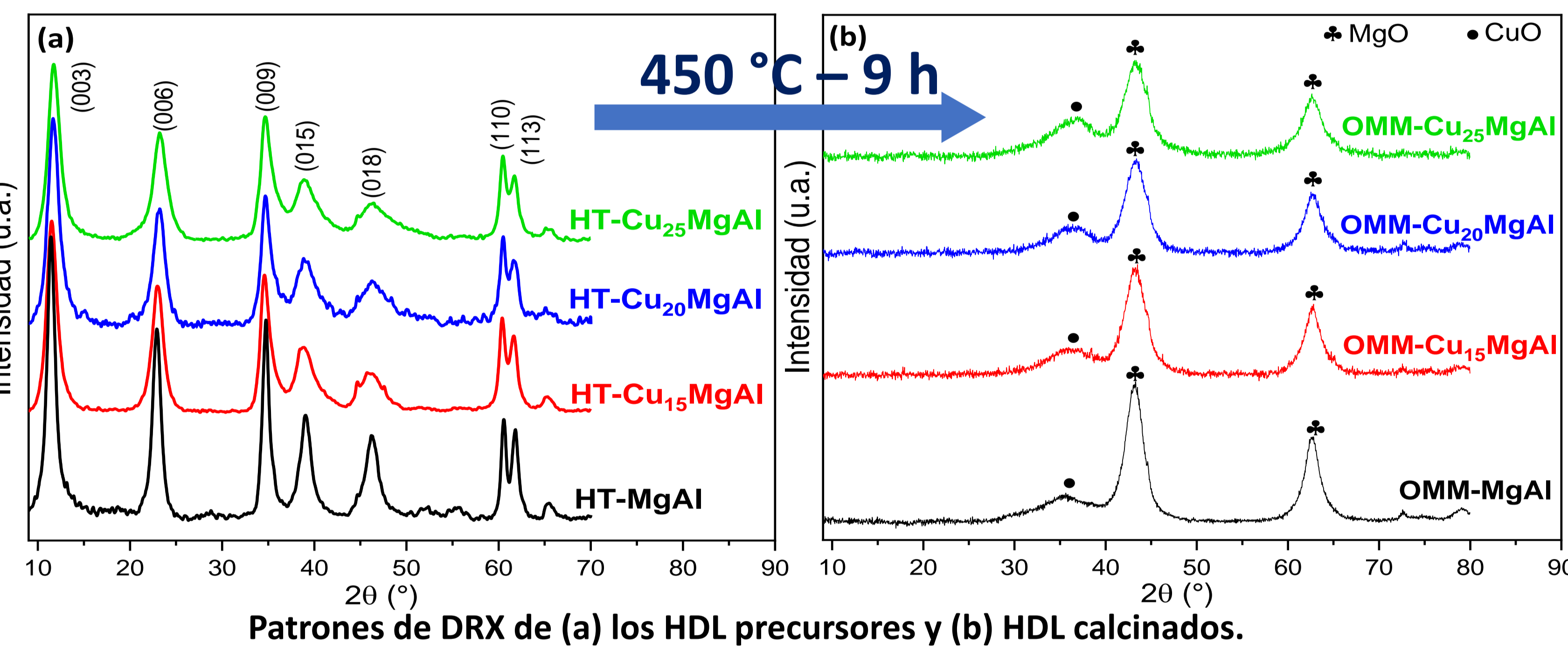
METODOLOGÍA

ENSAYO CATALÍTICO: REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN



- Temperatura de reacción: 70 °C
- Tiempo de reacción: 90 min
- Sin disolvente
- Relación Glicerol/Etilencarbonato = 1/2
- 2,5 % de catalizador
- Cuantificación por Cromatografía gaseosa

RESULTADOS Y CONCLUSIONES



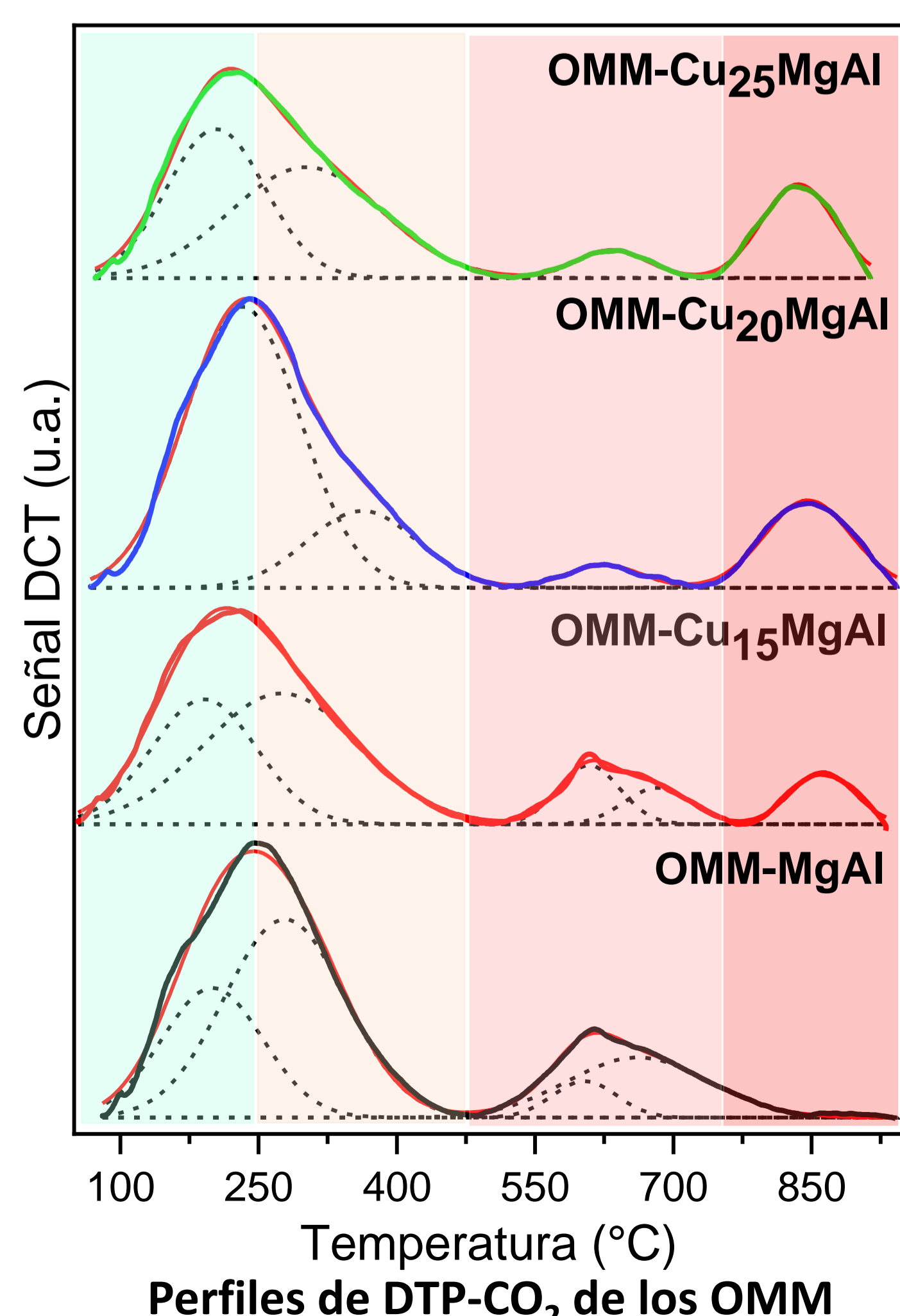
- Planos cristalinos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113) consistentes con los picos de difracción típicos observados para los HDL.
- Se observan diferencias con respecto a la cristalinidad.
- El ensanchamiento de los picos se puede atribuir a la distorsión de Jahn-Teller producido por las distintas cargas de cobre.
- Tras la calcinación, los picos de HDL desaparecen apareciendo picos de difracción relativamente anchos atribuidos a una fase mixta de MgO y CuO con baja cristalinidad.
- No se observan picos de difracción asignados a Al₂O₃ lo que implicaría su presencia en fase amorfa.

Densidad de sitios básicos de los catalizadores OMM^a.

OMM	Densidad de sitios básicos (mmol g ⁻¹)				Totales
	Débiles ~50-250 °C	Medios ~250-450 °C	Fuertes ~450-750 °C	Muy fuertes >750 °C	
OMM-MgAl	0,41	0,77	0,35	-	1,54
OMM-Cu ₁₅ MgAl	0,42	0,66	0,19	0,10	1,38
OMM-Cu ₂₀ MgAl	1,04	0,27	0,05	0,24	1,61
OMM-Cu ₂₅ MgAl	0,47	0,54	0,06	0,22	1,29

^a Determinado por desorción a temperatura programada de CO₂.

- La basicidad del catalizador juega un rol clave en la transesterificación entre el glicerol y el EC ya que una adecuada fuerza de los sitios básicos es fundamental para la extracción de protones del grupo hidroxilo primario de la molécula de glicerol.
- En los OMM con Cu se observó un pico de desorción a alta temperatura, que se lo puede atribuir a la generación de sitios básicos muy fuertes.



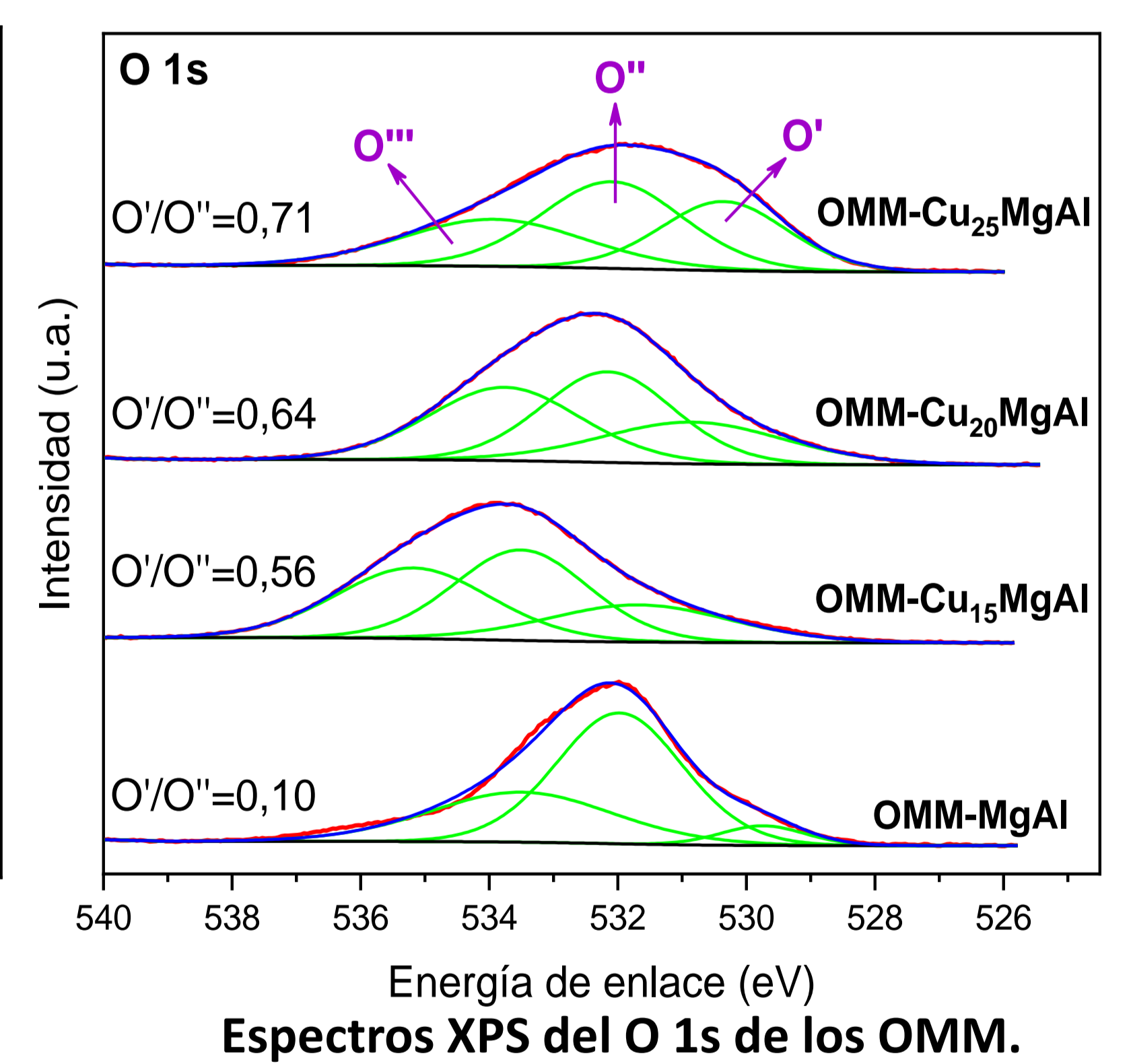
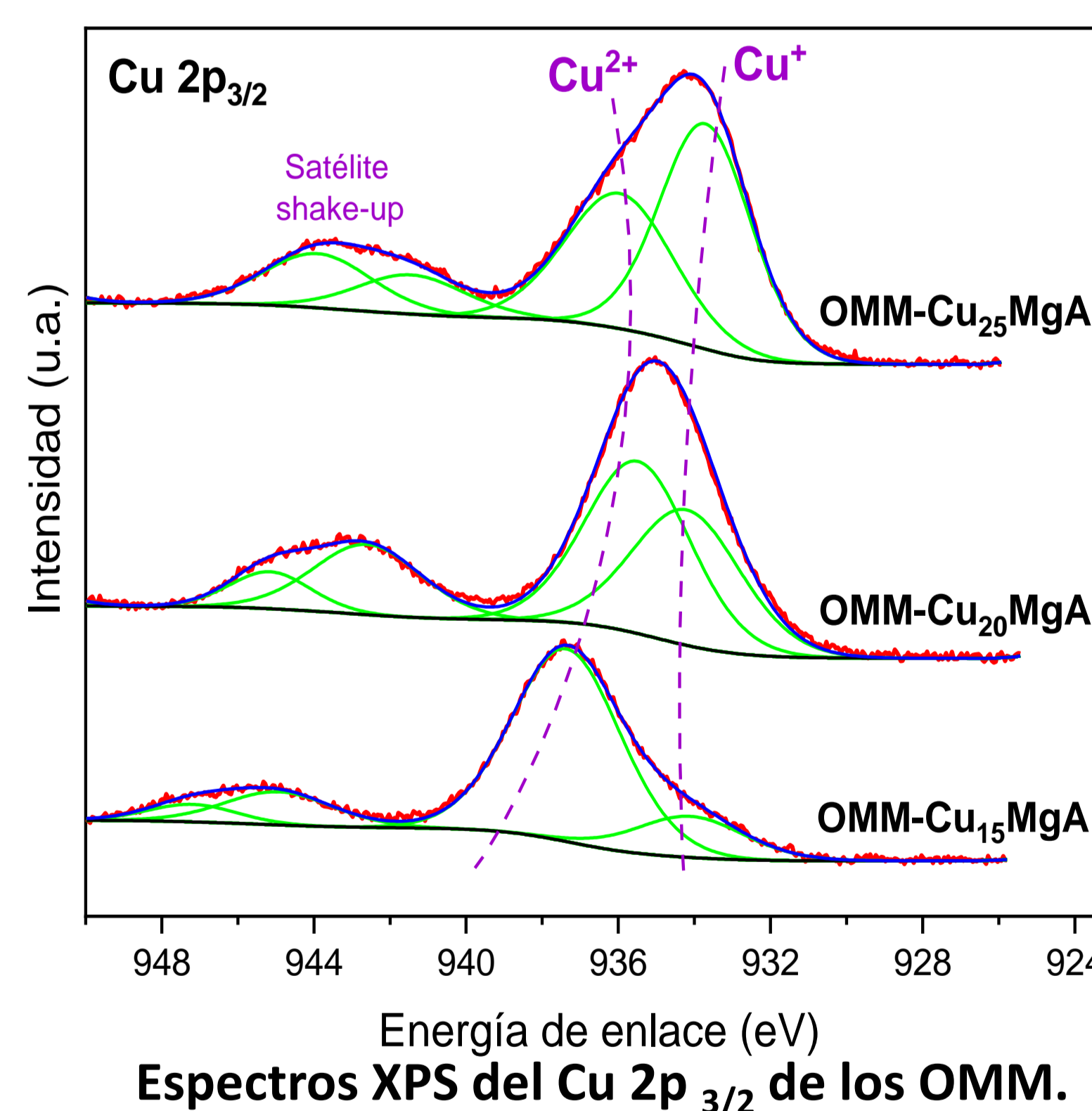
Sitios básicos		
de Brönsted (débiles)	Moderados	de Lewis (fuertes)
Grupos OH ⁻	Pares metal-oxígeno	Iones O ²⁻

Propiedades texturales y de composición de los materiales.

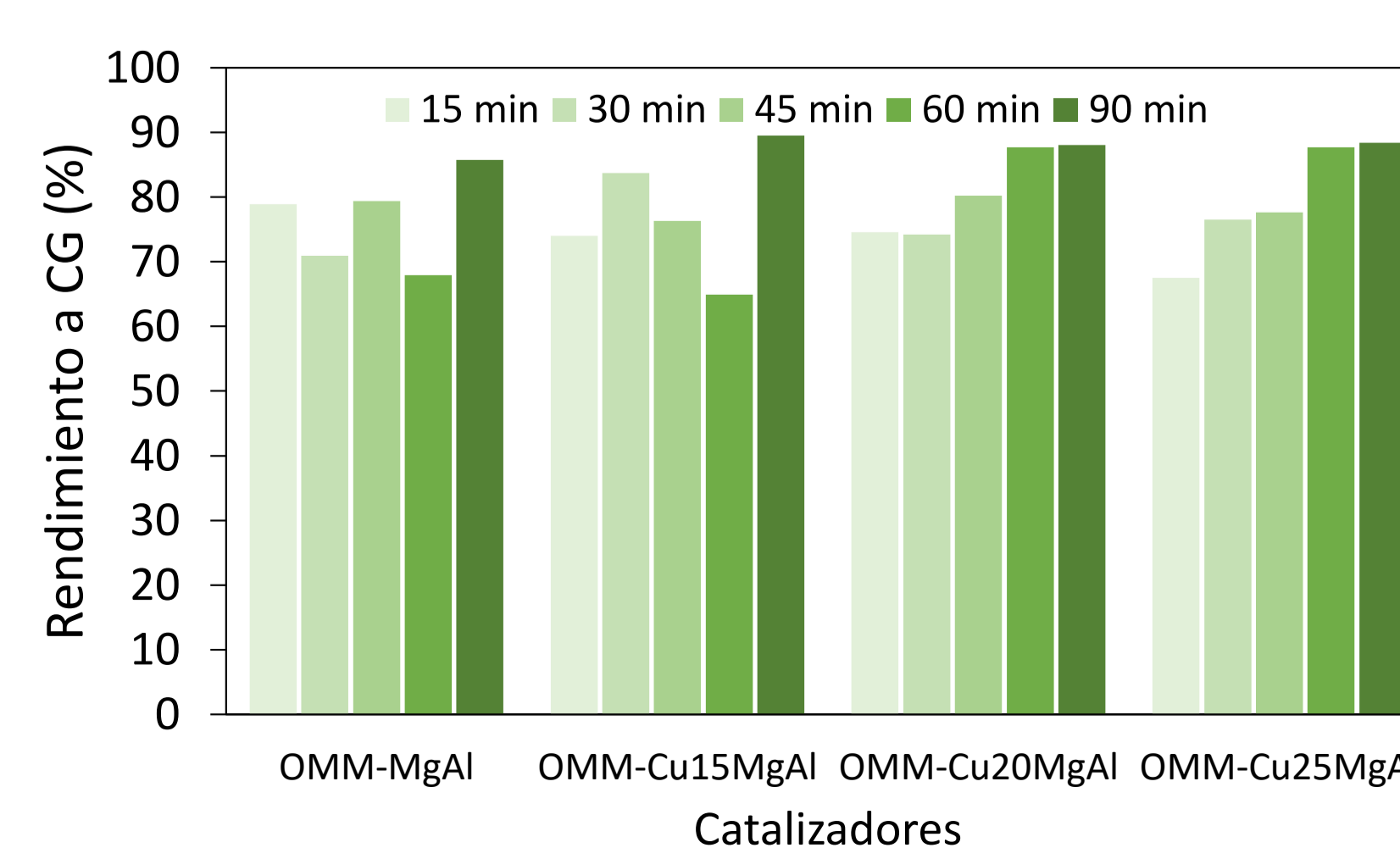
Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)		Diámetro de poros (nm)	Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)	OMM		
	HDL	OMM			Contenido de Cu (% p/p)	M ²⁺ /Al*	Mg/Al
MgAl	110	253	14,00	0,711	-	2,98	2,98
Cu ₁₅ MgAl	120	248	13,62	0,734	15,35	3,04	2,58
Cu ₂₀ MgAl	127	241	11,79	0,713	20,34	3,11	2,48
Cu ₂₅ MgAl	118	233	11,78	0,665	24,87	2,97	2,23

*M²⁺ = Mg²⁺ ó (Mg²⁺ + Cu²⁺)

- Aumenta el área de los óxidos con respecto a sus precursores debido al proceso de deshidroxilación de la estructura laminar, y la eliminación de H₂O y aniones CO₃²⁻ de la intercapa, promoviendo la formación de poros o pequeños canales en el sólido.
- Los OMM presentan isoterma de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H3 con poros en forma de rendijas, con tamaños y formas variables.
- Predominio de mesoporos.



- El espectro de Cu 2p_{3/2} sugiere la coexistencia de especies de Cu²⁺ y Cu⁺, aunque estas especies no han sido detectadas por DRX (posiblemente se produjeron por fotorreducción parcial).
- En el espectro de O 1s el pico a ~533,8 eV (O^{••}) se asigna al H₂O molecular adsorbida.
- El pico a 532,1 eV (O^{••}) se puede atribuir a las especies de hidróxidos metálicos, oxígeno adsorbido a la superficie, vacancias de oxígeno superficiales.
- El pico a 530,0 eV (O[•]) es característico de la especie O²⁻ de superficie.
- El aumento en el carácter de O²⁻ (O^{••}/O[•]) es consistente con la presencia de sitios básicos fuertes de Lewis en los catalizadores.



- El catalizador OMM-Cu₂₅MgAl presentó el mayor rendimiento a CG a los 90 min de reacción bajo condiciones suaves de reacción.
- Esta actividad se puede atribuir a una adecuada distribución de la basicidad de superficie y una gran área superficial, por lo tanto, posee más sitios activos accesibles para catalizar la reacción.

Referencias:

- [1] Climent, M. J., Corma, A. y otros, *J. Catal.*, **2010**, 269(1), 140-149.
[2] Manikandan, M., Marimuthu, P. y otros, *Mol. Catal.*, **2018**, 460, 53-62.