

Influencia de la variación de parámetros de síntesis en la optimización de la producción de monoglicéridos para la revalorización de glicerol

Nancy Bálsamo*, Víctor Santiago Sarmiento^a, Sandra Casuscelli^a, Griselda Eimer^a, Mónica Crivello^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química, UTN-CONICET/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina

*E-mail: nbalsamo@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

La catálisis heterogénea propone procesos eco-compatibles debido a que los catalizadores sólidos utilizados son fácilmente removibles por simple filtración o centrifugación de la mezcla de reacción, y a su selectividad, que minimiza la generación de subproductos. Los hidróxidos dobles laminares son arcillas aniónicas sintéticas, las mismas se obtienen de forma sencilla y a bajo costo que presentan importantes aplicaciones tanto como precursores catalíticos o soportes. La calcinación de dichos compuestos, desde 450 °C, produce óxidos metálicos mixtos. Tanto los precursores como sus óxidos poseen propiedades básicas que pueden aumentarse incorporando un tercer metal a la estructura, como por ejemplo, litio.

El biodiesel posee las ventajas de ser considerado un complemento de los combustibles de petróleo. Pero el crecimiento planteado a nivel mundial y local respecto al aumento de la producción de biodiesel, está generando una sobreabundancia de glicerol (subproducto del biodiesel). Este escenario está provocando una caída progresiva en los precios del mismo y dando lugar a una preocupación medioambiental por su exceso. El propósito de este trabajo es optimizar la formación selectiva de monoglicéridos mediante la reacción de transesterificación de glicerol con estearato de metilo utilizando como catalizadores óxidos mixtos derivados de hidróxidos dobles laminares con diferentes contenidos de Li incorporado.

Palabras clave: Óxidos metálicos mixtos, Hidróxidos dobles laminares, Glicerol, Monoglicéridos.

ABSTRACT

Heterogeneous catalysis proposed eco-compatible processes due to the solid catalysts are easily removed by simple filtration or centrifugation of the reaction mixture, and its selectivity, which minimizes the generation of byproducts. Layered double hydroxides are synthetic anionic clay with simple synthesis method and low cost. They have both important applications, as catalysts precursors or carriers. Calcination of such compounds, from 450 °C, produces mixed metal oxides. Both precursors as their oxides have basic properties and they could be increased by incorporating a third metal in the lattice structure, such as lithium.

Biodiesel has the advantages of being considered a supplement to petroleum fuels. However, growth raised global and local level regarding increased biodiesel production, is creating an overabundance of glycerol (a byproduct of biodiesel). This scene is causing a progressive decline in prices. At the same time, it is giving rise to an environmental concern for their excess. The purpose of this paper is to optimize the selective formation of monoglycerides by the transesterification reaction of glycerol with methyl stearate using mixed oxides as catalysts with different Li content.

Keywords: Mixed metal oxides, Layered double hydroxides, Glycerol, Monoglycerides.

1. Introducción

Es importante referir, para introducir, a la relevancia de un trabajo de investigación que tenga como objetivo potenciar la química verde o sustentable [1]. En respuesta a los principios que esta nueva disciplina postula y con el fin de materializarlos, desde hace varios años, se viene reportando que los óxidos mixtos de Mg-Al derivados de la calcinación de hidróxidos dobles laminares (HDL) ofrecen ventajas potenciales en procesos ambientalmente compatibles que convierten a los procesos industriales más sustentables.

Los HDL, también conocidos como nanoarcillas aniónicas, son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar cuya fórmula general se representa por $(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{x-}(A^{n-}_{x/n})^{x-} \cdot mH_2O$ [2]. Los HDL exhiben propiedades básicas, sensiblemente más bajas que los óxidos metálicos mixtos (OMM) obtenidos durante su descomposición térmica. Los distintos tipos de sitios que presentan los HDL y sus óxidos mixtos se caracterizan por su fuerza básica. Los sitios básicos actúan ya sea por abstracción de un protón del reactivo (base de Brönsted) o por donación de un par de electrones al reactivo (base de Lewis), lo cual genera intermediarios aniónicos que forman parte del ciclo catalítico [3-6].

Por otra parte, el litio se ha convertido en un insumo de mucha necesidad y por ende en un mineral de importancia estratégica. Este metal ha tomado notoriedad principalmente para la fabricación de baterías, pero su vida útil no puede terminar con el de las baterías sino que debe ser recuperado y reutilizado como cualquier recurso no renovable. Por ello, los especialistas en el tema estiman que, en el futuro, será un material demandado para diferentes propósitos. Tal es el caso de su incorporación en materiales sólidos utilizados como catalizadores con propiedades básicas [7].

Es factible modificar la estructura y como consecuencia las propiedades de los HDL mediante la incorporación de diferentes cationes metálicos o aniones interlaminares. Proporcionándole a estos materiales propiedades específicas para reacciones catalizadas heterogéneamente que se llevan a cabo, ya sea por vía básica, ácido-base o redox. El glicerol es el principal subproducto obtenido en la metanólisis de triglicéridos para la producción de biodiesel. Durante este

proceso se genera glicerol en una proporción del 10% en peso del producto total. Se estima entonces, que este subproducto necesita ser eficazmente reutilizado con el fin de aumentar su valor agregado contribuyendo a que la industria del biodiesel sea lo más sostenible y rentable posible.

El glicerol tiene una estructura multifuncional y propiedades que le dan numerosas oportunidades de aplicación para las industrias química y bioquímica. Por lo que es de gran importancia industrial, no sólo porque se produce en grandes cantidades durante el proceso de fabricación del biodiesel, sino también porque el glicerol es no tóxico, renovable y biodegradable. Una ruta prometedora para la valoración de glicerol es la transesterificación catalítica básica para producir monoglicéridos, productos de química fina con propiedades emulsionantes que los vuelven importantes dada su aplicación en las industrias alimenticia, farmacéutica y cosmética debido su toxicidad nula para el ser humano.

En este trabajo se estudia la influencia del litio como tercer metal incorporado, en diferentes proporciones, en las propiedades de los óxidos derivados de HDL, indagándose en sus características estructurales mediante estudios de difracción de Rayos X, área superficial, porosidad, morfología y composición. Con el fin de ser evaluados catalíticamente en la producción selectiva de monoglicéridos a partir de glicerol, subproducto del biodiesel.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los materiales

Para la incorporación del tercer metal en los HDL se evaluó el método de síntesis, por coprecipitación, que consiste en la incorporación directa (*in situ*) del metal. En este método se lleva a cabo una precipitación simultánea de tres soluciones a un pH determinado. Una solución preparada con los nitratos de Mg, Al y Li y otra de Na_2CO_3 . El medio propicio para la precipitación debe ser básico y se logra mediante una solución de NaOH que se adiciona con el fin de mantener el pH constante en un valor de $10 \pm 0,2$. El tercer metal a incorporar reemplaza en un porcentaje molar de 15 y 30 % al Mg. La relación molar $(M^+ + M^{2+})/M^{3+}$ fue igual a 3. Una vez terminado el goteo, se deja en agitación por 4 h y luego se lo deja envejecer durante toda la noche. Por último se lava con agua destilada hasta alcanzar un pH = 7, con el propósito de extraer todos los iones que

no forman parte de la estructura, finalmente se lo seca en estufa a 90°C. Para obtener los óxidos mixtos correspondientes se calcina a 450°C durante 9 horas en atmósfera de aire.

La denominación de las muestras fue Li15MgAl y Li30MgAl donde el número indica el porcentaje teórico de moles incorporados durante la síntesis.

2.2. Caracterización de los materiales

Los materiales sólidos se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) en un equipo con un difractómetro de polvo marca Philips modelo PW 3838.

El área superficial de los materiales sintetizados se determinó utilizando el método BET por un solo punto, las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700. Los precursores se trataron a 200 °C por 60 minutos. Las muestras calcinadas se trataron a 390 °C durante 50 min.

El volumen y tamaño de poro de los precursores se midió en un equipo Micromeritics Asap 2020.

La morfología de los materiales se observó mediante estudios de microscopía de barrido electrónico (SEM) que se llevaron a cabo en un equipo JEOL JSM - 6380 LV.

Para la determinación de la composición en el bulk se utilizó espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente con un equipo VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES – VARIAN.

2.3. Evaluación catalítica

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo batch. Para recolectar el metanol (subproducto de la reacción) se adaptó un aparato Dean-Stark al reactor de vidrio y un condensador. El metanol es arrastrado por una corriente de nitrógeno. Para mantener la temperatura de trabajo, el reactor se introdujo dentro de un bloque de duraluminio, que se caracteriza por su uniformidad de calentamiento y baja inercia térmica. Alcanzada la temperatura de reacción se agrega el catalizador a la emulsión formada por agitación de los reactivos. Transcurridas 6 h se extrae el medio de reacción con piridina, se centrifuga para separar el catalizador y la mayor parte de glicerol. El estearato de metilo y los productos se derivatizan para poder ser caracterizados por cromatografía gaseosa.

Los reactivos ensayados fueron glicerina anhidra 98% marca Cicarelli y estearato de metilo 96% marca Sigma-Aldrich.

Las condiciones óptimas de reacción fueron: temperatura de 220° C, relación molar de reactivos (Glicerol : estearato de metilo) 6:1, 4% en peso de catalizador y tiempo de reacción 7 h. EL parámetro que se evaluó fue la capacidad catalítica de los materiales mediante la variación en la concentración del metal incorporado que redundaría en la densidad y fortaleza de los sitios activos precisamente en función del porcentaje molar de Li incorporado.

El análisis de los productos de reacción se realizó por Cromatografía Gaseosa en un equipo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los difractogramas de los hidróxidos dobles laminares con Li incorporado. En ambos materiales los picos característicos que muestran la estructura de doble capa se evidenciaron para los valores de 2θ igual a 11,0; 22,2; 34,2; 38,2; 45,1; 59,9 y 61,3°. Se observa una mayor cristalinidad relacionada con la agudeza de los picos en la muestra de Li30MgAl.

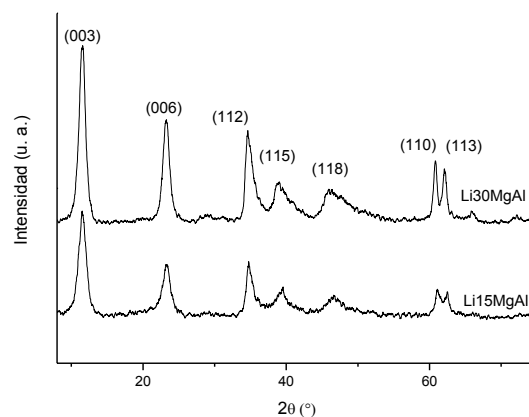


Figura 1. Difracción de Rayos X de los HDL con Li incorporado en diferentes proporciones molares.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos con Li incorporado. En todos los casos, los planos de reflexión basal (003) y (006) desaparecen debido al colapso de la estructura laminar producto de la calcinación. Se observa, en todas las muestras, la formación de MgO en fase periclase (PCPDFWIN 78-0430), además de Li₂O₂ [8].

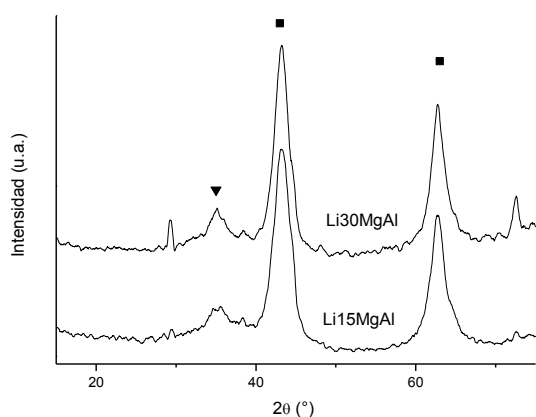


Figura 2. Difracción de Rayos X de los óxidos metálicos mixtos con Li incorporado en diferentes proporciones molares. (■) MgO; (▼) Li₂O₂.

La Tabla 1 muestra los datos de área superficial de los HDL y sus óxidos. En todos los casos, el área del óxido mixto fue superior a la del HDL del cual provenían. Esto se debe a la destrucción de las capas tipo brucita junto con la eliminación de los aniones carbonatos de la intercapa. El anión carbonato se libera en forma de dióxido de carbono promoviendo poros o pequeños canales en el sólido lo que aumenta el área superficial. Se observa una tendencia descendente en los valores del área según el aumento en el contenido de Li incorporado.

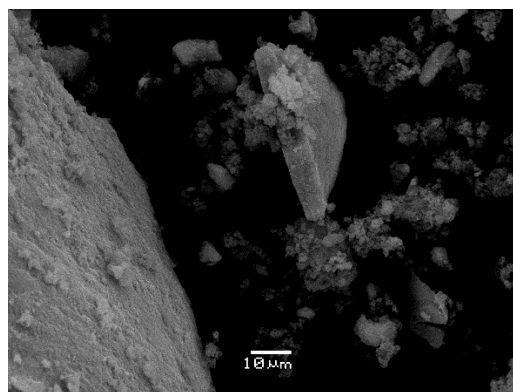
En cuanto a los valores de volumen y tamaño de poro de los HDL. Se observan altos valores, de ambas propiedades. El mayor tamaño de poro se observó con la incorporación del 30 % en moles de litio.

En cuanto a la composición, la incorporación de Li fue mayor en el material con mayor carga, 30% en moles, que en aquel con menor carga, 15% en moles.

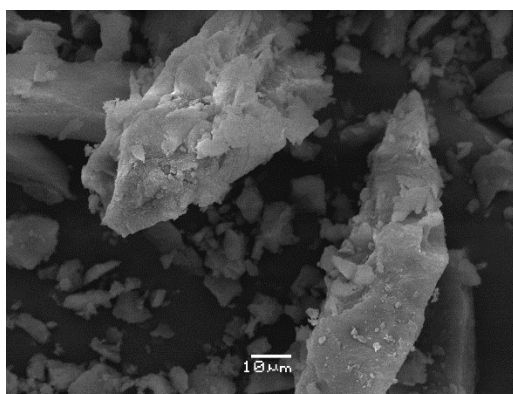
En la Figura 3 se observan las microscopías de Barrido Electrónico (SEM). Ambas muestras presentan una morfología irregular con una amplia variación del tamaño de partícula.

Tabla 1. Resultados del análisis textural.

Propiedades	Li15Mg Al	Li30MgAl
Área HDL [m ² g ⁻¹]	117	110
Área óxido [m ² g ⁻¹]	250	190
Volumen total de poro [cm ³ g ⁻¹]	0,558	0,402
Tamaño máximo de poro [Å]	1.496,282	3.503,851
ICP [% moles]	13	20



(a)



(b)

Figura 3. Microscopia de SEM de (a) Li15MgAl y (b) Li30MgAl.

Los resultados de evaluación catalítica se representan en un gráfico de barras (Gráfico 1) que muestra el Rendimiento (Conversión x Selectividad) hacia monoglicéridos de la reacción de transesterificación durante 7 h. Los valores de rendimiento fueron superiores al 75% y ambos materiales alcanzaron un valor máximo a las 4 h. Al material con mayor contenido de litio le correspondió el mayor rendimiento, lo que estaría indicando una relación directa entre los parámetros indicados y su creciente propiedad básica.

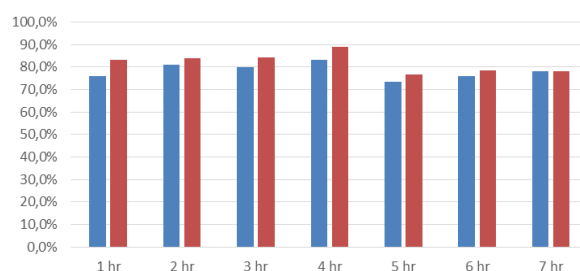


Gráfico 1. Rendimiento: (■) Li15MgAl; (■) Li30MgAl.

3. Conclusiones

Se logró sintetizar nanoarcillas tipo Hidróxidos dobles laminares con dos contenidos diferentes de Li conservando la estructura de capas. Los óxidos, provenientes de la calcinación de los HDL, presentaron la fase periclase del MgO y Li₂O₂.

En todos los casos, el área del óxido mixto fue superior a la de su precursor. Se observaron valores fluctuantes de volumen y tamaño de poro de los precursores, encontrándose un máximo valor de tamaño de poro con la incorporación del 30% de litio.

Los óxidos mostraron pequeñas partículas de tamaño irregular agregadas formando conglomerados de mayor dimensión.

Los estudios de caracterización de los precursores y sus óxidos permitieron comprobar la capacidad de modificación y diseño de estos materiales y de allí su importancia para las aplicaciones en catálisis.

En la evaluación catalítica de revalorización de glicerol, los valores de rendimiento fueron superiores al 75% y ambos materiales alcanzaron un valor máximo a las 4 h.

Los materiales con mayor contenido de Li fueron los que respondieron más favorablemente a la producción selectiva de Monoglicéridos a través de un mayor rendimiento, que se correspondería una mayor densidad de sitios activos.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen a las misiones financiadas por el Programa de Cooperación Bilateral de MINCYT-CONICYT de Argentina y Chile. A los señores Dr. R. Oliva y J. Pugin por las medidas de SEM (Facultad de Ciencias Químicas, Concepción, Chile) y al geólogo J. Fernández por la determinación de áreas superficiales (CITEQ, UTN-CONICET).

5. Referencias

1. P. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry: theory and practice, Oxford University Press, Oxford, 1998, p. 30-32.
2. Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, X. Gao. *J. Catal.* 271 (2010) 12-21.
3. J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.

4. V. Rives, M. A. Ulibarri, A. Montero, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 83-93.
5. H. A. Prescott, Z. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, *J. Catal.* 234 (2005) 119-130.
6. A. Guida, M. H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 251-264.
7. A. Corma, S. B. Abd Hamid, S. Iborra, A. Velty. *J. Catal.* 234 (2005) 340-347.
8. J.-B. Park, J. Lee, Ch. S. Yoon, Y.-K. Sun. *ACS Appl. Mat. Inter.* (2013) 5 (24) 13426-13431.