



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Nanoarcillas como precursores de óxidos metálicos de La y Ce para la valorización de glicerol

Balsamo, Nancy F.^{1*}, Contreras Matías M.¹, Eimer, Griselda A.¹, Crivello, Mónica E.¹

*1- Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ, UTN-CONICET) Universidad Tecnológica Nacional, Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina. . *E-mail: nbalsamo@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: Hidróxidos dobles laminares, Óxidos metálicos, La, Ce, Glicerol

Resumen

Los elementos tierras raras incorporados en compuestos tipo hidrotalcita también denominados hidróxidos dobles laminares se produjeron por co-precipitación bajo condiciones de baja sobresaturación e impregnación por vía húmeda. El tratamiento térmico de los precursores se realizó con el fin de obtener óxidos metálicos. Las muestras se caracterizaron por varios métodos: difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, área superficial, etc. Los hidróxidos dobles laminares con La o Ce incorporado son precursores eficaces de los óxidos metálicos que se presentan como materiales muy prometedores para varias aplicaciones catalíticas, tal como, la valoración de glicerol.

Por otra parte, el cambio climático y el agotamiento de combustibles fósiles hacen necesario el desarrollo de nuevas estrategias, donde la química y los procesos de refinería empiezan a tener una concepción más biológica para volverse más sustentables. La producción de biodiesel está planteando el problema de grandes excedentes de glicerol que se genera como subproducto. El glicerol, a través de la transesterificación del estearato de metilo, se puede transformar en un producto de mayor valor agregado, como la producción selectiva de emulsionantes del tipo de los monoglicéridos.

Abstract

Rare earth elements incorporated in hydrotalcite-like compounds also referred as layered double hydroxides were produced by co-precipitation under low supersaturation condition and wet impregnation. Thermal treatment was performed in order to obtain metal oxides. Samples were characterized by several methods: X-Ray Diffraction, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and surface area, etc. Rare earth layered double hydroxides of La o Ce are effective precursor for metal oxides. They are very promising materials to several catalytic applications, such as, glycerol valuation.

Climate change and the depletion of fossil fuels make it necessary to develop new strategies, where the chemistry and the refinery processes begin to have a more biological conception to become more sustainable. The production of biodiesel is posing the problem of large surpluses of glycerol that is generated as a by-product. Glycerol, through transesterification of methyl stearate, would selectively transform into emulsifiers like monoglycerides.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Recientemente, un tipo de óxidos metálicos derivados de compuestos tipo hidrotalcita o Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) han recibido gran atención por tratarse de excelentes catalizadores o soportes de catalizadores debido a sus grandes superficies, propiedades básicas, altas dispersiones del metal y buena estabilidad térmica. Estas propiedades fisicoquímicas dependen del tipo de los cationes incorporados, proporción de los mismos y temperatura de calcinación [1].

La estructura de los HDL, expresada por la fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})^{x-} \cdot nH_2O$, consiste en capas de hidróxidos de cationes divalentes, M^{2+} , parcialmente reemplazados por cationes trivalentes, M^{3+} . Dichos cationes, en el mineral hidrotalcita (HT), son Mg^{2+} y Al^{3+} , respectivamente. El exceso de carga positiva de la lámina de hidróxidos es compensada por la capa intermedia hidratada con la presencia de aniones (A^{n-}) tales como, CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- . Una amplia gama de posibles cationes y aniones pueden ser incorporados en la estructura HT dando lugar a los HDL que modifican sus propiedades, principalmente, mediante parámetros como tipos de cationes agregados, relación M^{2+}/M^{3+} y aniones de compensación de la intercapa.

Gran variedad de estos materiales se han sintetizado con diferentes métodos de preparación. El método de co-precipitación, a pH constante, en un rango de temperaturas, es el procedimiento más común, a pesar que métodos como la impregnación por vía húmeda suele favorecer la proporción de incorporación de un tercer metal al sistema de estructura $Mg/Al-CO_3$ como se trata en el presente trabajo. La descomposición térmica de los HDL obtenidos por ambos métodos a temperaturas suaves produce cristales de tamaño pequeño, constituidos por óxidos metálicos con altas áreas superficiales, gran estabilidad bajo tratamiento térmico, y una amplia variabilidad de sitios activos [2].

Estos óxidos pueden utilizarse como derivados de fármacos, catalizadores, intercambiadores iónicos y adsorbentes metálicos. Actualmente, los óxidos metálicos constituyen uno de los grupos de catalizadores con mayor desarrollo industrial. El hecho de soportar un metal sobre óxidos permite controlar las propiedades ácido/base de la fase soportada, así como su grado de dispersión y propiedades electrónicas (red/ox).

Paralelamente, el incremento en la preocupación por el uso de los combustibles fósiles debido a su costo e impactos medioambientales, ha atraído la atención sobre la producción de biocombustibles. Durante la producción de biodiesel se obtiene glicerol como subproducto. El aumento en la producción de este biocombustible, como una fuente de energía renovable, sumado a las políticas y legislaciones que lo sustentan, provoca una consecuente sobreabundancia de glicerol. En este marco, se propuso el aumento del valor agregado del glicerol a través de la reacción de transesterificación obteniendo productos de química fina como una forma de abordar la problemática presentada. Además, los óxidos metálicos derivados de Hidróxidos Dobles Laminares presentan las propiedades adecuadas para contribuir, de manera sustentable, en esta reacción como catalizadores heterogéneos.

El siguiente trabajo presenta la síntesis y caracterización fisicoquímica junto con la evaluación de la actividad catalítica de los óxidos de Mg y Al modificados con La o Ce, derivados de Hidróxidos Dobles Laminares, en la reacción de transesterificación de estearato de metilo con glicerol para producir selectivamente monoglicéridos.

Experimental

Síntesis de catalizadores

El método de co-precipitación consistió en la precipitación simultánea de tres soluciones, una solución conteniendo los cationes metálicos en las proporciones deseadas, otra de carbonatos como fuente de aniones para la interlámina y una tercera con NaOH (medio básico) para la precipitación de los hidróxidos. Este método de síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y bajo vigorosa agitación. La o Ce sustituyeron un 15% de los moles totales de Al, manteniendo la relación M^{2+}/M^{3+}

constante e igual a 3. La fuente utilizada para cada uno de los iones metálicos di y trivalentes fue nitratos. Los óxidos se obtuvieron por calcinación de los HDL en atmósfera de aire a 450 °C durante 9 h.

Utilizando este método se sintetizó también el óxido de Mg-Al al que luego se le incorporó, por impregnación, los cationes de La o Ce en solución acuosa. Dicha solución, de concentración 10% en peso del tercer metal, se colocó junto con sólido en un balón conectado a un evaporador rotatorio donde giró a 60 rpm durante 0,5h. El excedente de agua se evaporó por vacío en un baño a 60 °C. La calcinación de los materiales se realizó, en corriente de aire, a 350 °C por 2h y luego a 500 °C durante 8h.

Los precursores y los óxidos mixtos se caracterizaron por difracción de rayos X, área superficial determinada por el método BET, espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. La densidad e intensidad de los sitios básicos de los óxidos fueron determinadas por la molécula de la sonda de CO₂ que es una de las más usadas para caracterizar superficies básicas por desorción programada por temperatura.

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 cual es arrastrado por una corriente de nitrógeno. Para mantener la temperatura de trabajo, el reactor se sumergió en un baño de silicona líquida. 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 98% 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 6 h. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron por cromatografía gaseosa.

Resultados y discusión

Los difractogramas de los HDL sintetizados por co-precipitación presentaron la estructura característica de la fase HT. Sin embargo, la morfología de los picos indica la disminución que el grado de cristalinidad con la incorporación del tercer metal. Dicha anomalía se hizo más marcada al incorporar lantano. Este comportamiento puede ser atribuido a la gran diferencia en la electronegatividad, así como a los radios iónicos de estos cationes [3].

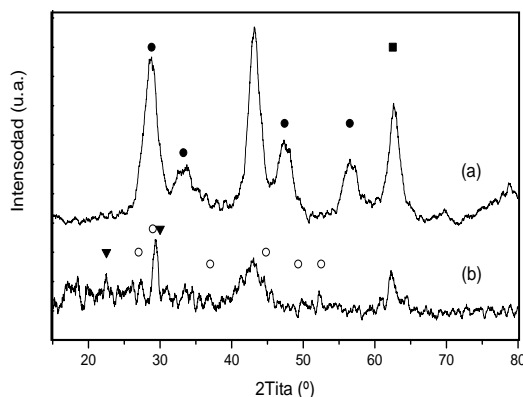


Figura 1: DRX de óxidos sintetizados por co-precipitación: (a) Ce-Mg-Al, (b) La-Mg-Al. (■) MgO, (●) CeO₂, (○) La₂O₃, (▼)La₂O(CO₃)₂

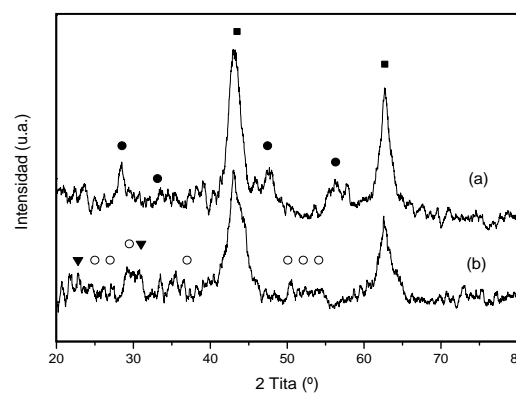


Figura 2: DRX de óxidos sintetizados por impregnación: (a) Ce-Mg-Al, (b) La-Mg-Al. (■) MgO, (●) CeO₂, (○) La₂O₃, (▼)La₂O(CO₃)₂



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Los parámetros de celda para los HDL se calculan mediante las reflexiones de los planos (003) y (110), utilizando las ecuaciones $c = 3 d_{003}$ y $a = 2 d_{110}$; donde, “c”, indica el espesor de la lámina, más la distancia interlamilar y “a” es el promedio de la distancia metal-metal de la estructura laminar. No se observa una variación en el parámetro “a”, lo que estaría indicando la sustitución parcial isomórfica de los cationes de Al^{3+} por La^{3+} o Ce^{3+} . Mientras que, el parámetro “c”, mostró que la distancia interlamilar (d_{003}) disminuyó levemente de 7,82 en el HDL Mg-Al a 7,59 para la Ce-Mg-Al lo que podría atribuirse a una perturbación en el apilamiento de las capas, debido a las diferencias de electronegatividad y tamaños iónicos. Los difractogramas de los HDL sintetizados por el método de impregnación mostraron la reconstrucción parcial de la estructura de capas que podría atribuirse a las características del método, tiempo de contacto entre la solución del tercer metal y la matriz y a las propiedades de electronegatividad y tamaño iónico de los metales a incorporar. En la Tabla 1 se muestran los valores de áreas superficiales específicas obtenidas por el método BET de los HDL de lantano y cerio y de sus óxidos mixtos sintetizados por los métodos de co-precipitación e impregnación. En todos los casos, el área de los óxidos fue superior al de los HDL del cual provenían, debido a que en el proceso de calcinación se desprenden de la estructura las moléculas de agua, los aniones carbonatos y los grupos hidroxilos generando canales y poros irregulares en el sólido lo que aumenta el área superficial. También se observó que los precursores (HDL) sintetizados por impregnación presentaron áreas superficiales significativamente menores. Este comportamiento puede ser atribuido al colapso de la estructura en el momento de la rehidratación [4].

La Figura 1 muestra los difractogramas de Rayos X de los óxidos obtenidos por calcinación luego de la síntesis por co-precipitación. Junto con la presencia de la fase periclase del MgO se observaron CeO_2 y La_2O_3 , además de $La_2O(CO_3)_2$ [5].

Tabla 1: Caracterización físico-química de los materiales

Muestra	Área (m^2g^{-1})				Composición (relación molar)					
	Co-p		Imp		$Mg^{2+}/(Al^{3+}+M^{3+})$ ICP		% moles M^{3+} , ICP		% moles M^{3+} , XPS	
	HDL	OM	HDL	OM	Co-p	Imp	Co-p	Imp	Co-p	Imp
La-Mg-Al	200	301	28	206	2,15	2,10	15,73	11,00	--	4,54
Ce-Mg-Al	103	185	39	181	2,81	2,48	12,19	2,63	5,44	1,05

En la Tabla 1 se analizan, también, los resultados composición de los óxidos mediante ICP, se observó que los valores experimentales de ICP de la relación de moles fueron más próximos a los teóricos (relación 3) para la muestra con cerio incorporado por ambos métodos. Mientras que en la muestra con lantano incorporado el valor experimental fue inferior por cualquiera de los métodos utilizados. En cuanto al porcentaje del tercer metal incorporado por co-precipitación, los valores experimentales obtenidos por ICP, fueron próximos a los teóricos (15%) en las muestras con lantano incorporado y levemente inferiores en la muestra modificada con cerio. En las muestras obtenidas por impregnación los valores experimentales fueron superiores en las muestras con lantano incorporado, y levemente inferiores en la muestra modificada con cerio, con respecto a los valores de síntesis (2,7%). En cuanto a los resultados de composición química superficial obtenidos de la técnica de XPS. La muestra con cerio incorporado por co-precipitación muestra una disminución de la relación molar con respecto a los datos de síntesis. Además, sólo pudo incorporarse en superficie un tercio del valor de síntesis (15%) probablemente debido al tamaño del catión. Mientras que, el lantano no pudo ser observado a nivel superficial. En cuanto al porcentaje en superficie del tercer metal por el método de impregnación fue superior a los valores de síntesis (2,7%) en la muestra con La incorporado, coincidiendo a lo descrito para el bulk. En la muestra modificada con cerio se logró incorporar el 40% del metal en superficie con respecto a la síntesis.

En la tabla 2 se muestra la basicidad específica o densidad de sitios básicos expresada como micromoles de CO_2 desorbidos por gramo de material por cada tipo de sitio asignado. Comparando la



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

basicidad de los óxidos obtenidos por ambos métodos, se pudo constatar que aquéllos sintetizados por el método de impregnación poseen mayor densidad de sitios básicos totales. Las muestras sintetizadas por co-precipitación, presentaron densidades de sitios básicos muy bajos. En tanto que las muestras con La sintetizadas por impregnación presentaron un valor de densidad de sitios básicos fuertes superior a aquellas modificadas con Ce, donde la concentración de sitios básicos medios es marcadamente mayor.

Por otra parte, la Tabla 2, también muestra la evaluación catalítica de los materiales a través de la transesterificación selectiva de estearato de metilo con glicerol. La mayor conversión, conjuntamente con el mayor rendimiento a monoestearato de glicerilo, la presentó el óxido metálico mixto con Ce incorporado por el método de impregnación. Relacionando los resultados con las propiedades básicas de este catalizador se destaca que presentó la mayor densidad de sitios básicos medios, lo que estaría indicando que la reacción transcurre por esa vía. Las muestras con lantano incorporado presentaron una selectividad a diglicéridos superior al 30%; dicho porcentaje puede ser atribuido a la mayor densidad de sitios fuertes, por la presencia de la fase oxocarbonato.

Tabla 2: .Propiedades básicas y actividad catalítica

Catalizador	Densidad de sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)				Conversión (mol %)	Selectividad (mol %)			Rendimiento MG (mol %)
	OH ⁻		O ²⁻			MG	DG	TG	
	débiles	medios	fuentes	Totales					
Co-precipitación									
La-Mg-Al	0,15	0,15	0,55	0,85	81	67	32	1	54
Ce-Mg-Al	0,15	0,35	0,20	0,70	82	70	28	2	57
Impregnación									
La-Mg-Al	0,65	1,70	1,10	3,45	89	64	36	0	56
Ce-Mg-Al	0,70	3,10	0,80	4,60	95	81	19	0	77

Conclusiones

Se logró sintetizar HDL con La o Ce incorporado por el método de co-precipitación e impregnación y se detectó la fase correspondiente a la hidrotalcita. A pesar que por el método de impregnación la reconstrucción de la estructura de capas no fue completa.

El tratamiento térmico generó, por ambos métodos de síntesis, la formación de MgO en fase periclase, conjuntamente con óxidos de los metales de transición incorporados y $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ en la muestra con Lantano incorporado.

Las áreas superficiales de los óxidos metálicos fueron, en todos los casos, mayores a las de los HDL debido a la deshidroxilación de las láminas y a la eliminación de los aniones carbonatos del espacio interlamilar como CO_2 .

Los valores experimentales de composición en el bulk (ICP) mostraron que la incorporación del tercer metal por co-precipitación fueron próximos a los valores de síntesis. Mientras que las muestras obtenidas por impregnación fueron marcadamente superiores exceptuando en la muestra modificada con Ce.

Todos los óxidos presentaron propiedades básicas. En las muestras impregnadas se observó una mayor densidad de sitios básicos medios y fuertes. El mayor rendimiento de la muestra con Ce incorporado por impregnación hacia la producción de monoglicéridos atribuido a la mayor densidad de sitios básicos medios. En tanto una mayor densidad de sitios fuertes favoreció la formación del diglicérido.

Agradecimientos



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Los autores agradecen a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis SPECS Multitécnica (PME8-2003) y al geólogo Julio Fernández por su colaboración en la caracterización de los materiales.

Referencias

- [1] Z. Wang, X. Yan, X. Bi, L. Wang, Z. Zhang, Z. Jiang, T. Xiao, A. Umar, Q. Wang; Mater. Research Bull. 51 (2014) 119–127.
- [2] E. Rodrigues, P. Pereira, T. Martins, F. Vargas, T. Scheller, J. Correa, J. Del Nero, S.G.C. Moreira, W. Ertel-Ingrisch, C.P. De Campos, A. Gigler; Mater. Lett. 78 (2012) 195–198.
- [3] O.D. Pavel, R. Zăvoianu, R. Birjega, E. Angelescu, V.I. Pârvulescu; Appl. Catal. A 542 (2017) 10–20.
- [4] Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro; Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 1512-1523.
- [5] J. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun; Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 11776-11786. R. Guil-López, R.M.