

DISEÑO DE NANOARCILLAS SINTÉTICAS PARA SU UTILIZACIÓN EN LA VALORIZACIÓN DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICERILO

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

La producción de biodiesel se acompaña de un 10% en peso de glicerol como subproducto, por lo que resulta factible que pueda ser utilizado como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso. La conversión catalítica de glicerol hacia un producto de mayor valor agregado, como el carbonato de glicerilo (CG) es una opción atractiva porque se lo considera como un sustituto verde de importantes compuestos derivados del petróleo. Debido a su baja toxicidad, índice de evaporación, inflamabilidad y a su capacidad de hidratación presenta numerosas aplicaciones en la industria química, farmacéutica, cosmética, etc. Como alternativa sustentable para producirlo se propone la transesterificación entre el glicerol y un alquil carbonato empleando catalizadores sólidos como los óxidos metálicos mixtos (OMM) derivados de hidróxidos doble laminares (HDL), un tipo de nanoarcillas aniónicas sintéticas (Climent et al., 2010). Los HDL son de estructura laminar, cuando su composición es sólo Mg y Al, se los denomina hidrotalcita, de fórmula general: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}mH_2O]^{x-}$ donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos mono, di, tri y tetravalentes, mientras que A representa el anión compensador de cargas, generalmente carbonato, que junto con “m” moléculas de agua se ubican en el espacio interlaminares; x puede variar entre 0,17 y 0,33, dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y naturaleza de los aniones y cationes. La incorporación de un tercer metal en la estructura permite modificar su comportamiento catalítico tanto en la actividad como en la selectividad. Los OMM alcanzan una composición homogénea a escala molecular y muestran un comportamiento particular comparado con los óxidos metálicos puros, debido a la combinación de distintas fases en la red molecular, presentan alta área superficial, estabilidad térmica y dispersión homogénea de la fase activa. En este trabajo se estudió la conversión catalítica de glicerol y etilencarbonato a CG utilizando OMM con distinto contenido de cobre, como catalizadores.

MÉTODOS

Los HDL sintetizados por el método de coprecipitación fueron calcinados a 450°C por 9 h para obtener los OMM. Se incorporaron 15, 20 y 25% de moles

de Cu con respecto a los moles de Mg en el material, manteniendo una relación catiónica molar, $(Mg^{2+} + Cu^{2+}) : Al^{3+}$ igual a 3 (Argüello, 2019). Los OMM se denominaron según el contenido de Cu incorporado: Cu₀ (sólo contiene Mg y Al), Cu₁₅, Cu₂₀ y Cu₂₅.

Los materiales fueron caracterizados por análisis de difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina y la presencia de fases. Se empleó el método BET para medir la superficie específica. Utilizando desorción a temperatura programada con molécula sonda de CO₂ (DTP) se determinó la basicidad de la superficie de los OMM.

Para la síntesis de CG por transesterificación de glicerol (Gly) con etilencarbonato (EC) se utilizó una relación molar 2:1 de EC:Gly. Las reacciones se realizaron a 45 °C, en ausencia de disolvente con atmósfera de nitrógeno, 2,55% en peso de catalizador y los tiempos de reacción evaluados fueron: 45, 60 y 90 min. Después del tiempo de reacción, el catalizador sólido se separó mediante centrifugación y el líquido sobrenadante se analizó por cromatografía gaseosa. Para los cálculos de conversión, rendimiento y selectividad se usó el método de normalización de área empleando factores de respuesta.

RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran los DRX de los OMM con diferentes contenidos de Cu. En los difractogramas se detecta la fase periclasa del MgO. La ausencia de picos intensos característicos de los óxidos de Cu sugiere la presencia de pequeñas partículas dispersas homogéneamente en la superficie de la matriz de óxidos de Mg y Al o partículas de CuO amorfas (Marimuthu et al., 2018). Una reflexión débil y un ensanchamiento del pico a $2\theta = 35,5^\circ$ se puede atribuir a la fase de CuO.

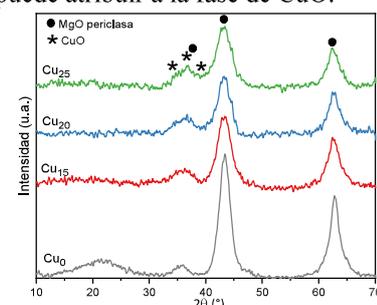


Fig. 1. Difractogramas de rayos X de los OMM sintetizados.

En la Tabla 1 se observa, como es de esperarse, el aumento en el área de los óxidos debido a la destrucción de la estructura de capas tipo brucita de los HDL, junto con la eliminación, en forma de CO₂, de los aniones carbonatos del espacio interlamilar, promoviendo la formación de poros o pequeños canales en el sólido (Bálsamo et al., 2019). Las áreas disminuyen con el aumento en el contenido de Cu, que se puede atribuir a la aglomeración de CuO en la estructura del OMM y también a mayores cargas de Cu propensas al bloqueo de poros. En cuanto a la composición de las muestras se observó que los datos experimentales se ajustaron en gran medida a los teóricos.

Tabla 1. Áreas superficiales y composición química

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)		% moles Cu ²⁺	
	HDL	OMM	Teóricos	AES
Cu ₀	110	253	--	--
Cu ₁₅	120	248	15,00	15,25
Cu ₂₀	127	241	20,00	20,35
Cu ₂₅	118	233	25,00	24,87

La basicidad del catalizador juega un rol clave en la transesterificación entre glicerol y EC. En la Tabla 2 se detalla el tipo y densidad de sitios básicos de la superficie de los OMM, determinado por DTP de CO₂. Los sitios básicos de Brönsted (débiles) y Lewis (fuertes) son producidos por la presencia de los grupos OH⁻ y los iones O²⁻, respectivamente. Los sitios moderadamente básicos se asignaron a pares de metal-oxígeno. Se observó un pico de desorción a alta temperatura (835 °C) con el aumento del contenido de Cu que se puede atribuir a la generación de sitios básicos muy fuertes por la presencia de una óptima cantidad de especies de Cu.

Tabla 2. Propiedades básicas de los catalizadores

OMM	Sitios básicos (mmol/g)				
	Débil	Medio	Fuerte	Muy fuerte	Total
Cu ₀	1,13	0,46	0,63	-	2,21
Cu ₁₅	0,71	0,49	0,42	0,16	1,78
Cu ₂₀	1,10	0,47	0,27	0,34	2,16
Cu ₂₅	0,54	0,41	0,11	0,26	1,32

Los catalizadores fueron activos en esta reacción ya que mostraron altos valores de conversión de glicerol y de selectividad a carbonato de glicerol para los tiempos evaluados. Se produjo glicidol (GD) como un subproducto debido a la descarbonilación del CG que ha sido reportado previamente por otros autores sobre catalizadores con elevada fuerza básica. Las conversiones aumentaron con el incremento del contenido de Cu de los OMM, mientras que disminuyeron levemente las selectividades para CG. Los rendimientos a CG para todos los OMM aumentaron a medida que se incrementó el tiempo de reacción, excepto en Cu₂₅ (Figura 2). Estos comportamientos podrían explicarse por la elevada área superficial (reflejada en más sitios activos accesibles para catalizar la reacción) y

características básicas que poseen todos los catalizadores. Los resultados actuales apuntan a que los sitios básicos fuertes de los OMM de Cu juegan un papel importante en el alto rendimiento a CG (Marimuthu et al., 2018).

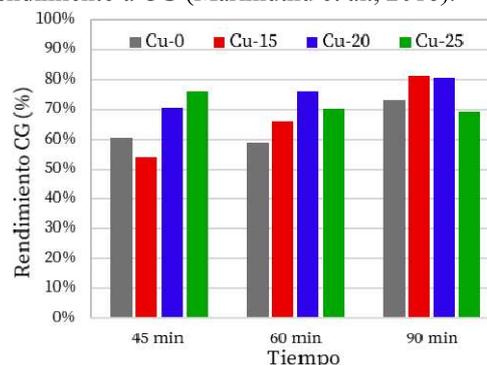


Fig. 2. Rendimiento a CG de los catalizadores OMM en la reacción de transesterificación.

CONCLUSIONES

Se pudieron obtener OMM con distinto contenido de Cu por descomposición térmica de los HDL correspondientes. Se generó la formación de MgO y CuO, aunque los picos característicos de estos últimos no fueron evidentes atribuyéndose a la buena dispersión de los mismos. Se evidenció el aumento en las áreas superficiales de los óxidos con respecto a las nanoarcillas precursoras. Todos los OMM presentaron basicidad de diferente intensidad, y se observó un incremento en sitios fuertes con el aumento del contenido de Cu. El óxido mixto con 15% de Cu incorporado presentó el mayor rendimiento a CG (81,5 %) a los 90 minutos de reacción bajo condiciones suaves de reacción. Esto se atribuye a que este material presenta 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

- Argüello, D. (2019). Nanoarcillas sintéticas para ser empleadas en la valorización de glicerol a carbonato de glicerilo. IV Jornada de Intercambio y Difusión. *AJEA*, 4, 81-87.
- Bálsamo, N., Mendieta, S., Heredia, A., & Crivello, M. (2019). Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Mol. Catal.*, 0-1.
- Climent, M. J., Corma, A., De Frutos, P. y otros. (2010). Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *J. Catal.*, 269(1), 140-149.
- Marimuthu, M., Marimuthu, P., Ashok y otros. (2018). Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Mol. Catal.*, 460, 53-62.