
Oxidación catalítica de Glicerol en fase acuosa empleando materiales mesoporosos modificados con cobre.

Diguilio, Eliana¹; Vaschetti, Virginia M.¹; Cánepa, Analía L.¹; Casuscelli, Sandra G.¹; Eimer, Griselda A.¹; Pierella, Liliana B.¹, Renzini, María S.^{1*}

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN – FRC), Maestro López esq. Cruz Roja, Ciudad Universitaria s/n, CP 5000, Córdoba, Argentina.

E-mail:mrenzini@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Glicerol, H₂O₂, Cu-MCM-41, Caracterización, Oxidación selectiva

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron materiales MCM-41 modificados con cobre, por el método de intercambio ion-agente plantilla (TIE). Se lograron estructuras mesoporosas ordenadas y elevadas áreas específicas, evidenciadas por DRX y adsorción-desorción de N₂. Los análisis UV-vis RD permitieron detectar la presencia de diferentes especies metálicas en el soporte, cuyo entorno químico fue influenciado tanto por el procedimiento de síntesis, como por el contenido metálico en el sólido final. Los materiales fueron evaluados como catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de glicerol en fase acuosa. Se encontró que el material con menor contenido metálico resultó ser el más activo en la reacción, obteniendo como principales productos gliceraldehído y ácido glicólico. Sin embargo, en contraste con materiales microporosos de similar carga de cobre, los sólidos mesoporosos sintetizados exhibieron un desempeño menor en cuanto a conversión de glicerol y selectividad a los productos principales. Este hecho se encontraría relacionado al menor tamaño de poro y a la selectividad de forma asociadas particularmente a los materiales zeolíticos, lo cual favorecería el desarrollo de la reacción de oxidación.

Abstract

In the present work, MCM-41 materials modified with copper were synthesized by the template-ion exchange method (TIE). Mesoporous structures and high specific areas were achieved, evidenced by XRD and N₂ adsorption-desorption. UV-vis DR analysis allowed identifying the presence of different metallic species on the support, which chemical environment was influenced by the synthesis procedure as well as the metallic content in the final solid. The materials were evaluated as catalysts in the selective oxidation reaction of glycerol in aqueous phase. It was found that the material with lower metallic content was the most active in the reaction, obtaining as main products glyceraldehyde and glycolic acid. However, in contrast to microporous materials of similar copper charge, the synthesized mesoporous solids exhibited a weaker performance in terms of glycerol conversion and selectivity to products of interest. This fact would be related to the smaller pore size and shape selectivity particularly associated with zeolite materials, which would favor the development of the oxidation reaction.



Introducción

En la actualidad la industria química necesita del desarrollo de rutas de síntesis alternativas a las tradicionales basadas en materias primas renovables. Esta situación se ve impulsada por el incremento progresivo en la generación de sustancias perjudiciales producto de la combustión de combustibles fósiles, sumado a la incertidumbre y volatilidad de los precios del petróleo en los mercados internacionales. En este contexto, el empleo de sustancias residuales generadas en procesos industriales constituye una buena oportunidad para disminuir el empleo de materias primas fósiles. De esta manera, el glicerol obtenido como subproducto en el proceso de generación de biodiesel, constituye una importante materia prima para este fin, ya que reúne propiedades específicas adecuadas para transformarse en “building blocks” para síntesis química y petroquímica. En la actualidad si bien es cierto que la utilización del glicerol se ha enfocado en la generación de energía, es en el sector de los productos químicos donde se genera el mayor impacto en la utilización de esta materia prima, en función de la gran variedad de compuestos con potenciales aplicaciones industriales tales como: hidrogenólisis a 1,2 o 1,3-propanodiol [1]; transesterificación a monoglicéridos [2]; deshidratación a acroleína [3]; halogenación a dicloropropanol [4] y oxidación a aldehídos, cetonas y ácidos [5]. De las distintas alternativas de valorización de glicerol mencionadas, la más viable, simple y económica resulta ser la oxidación catalítica de esta molécula. Entre los productos obtenidos en dicha reacción sobresale la dihidroxiacetona, una cetona empleada en la industria cosmética como componente activo de bronceadores; ácido hidroxipirúvico utilizado en la industria alimenticia como saborizante y promotor de la maduración de frutas; ácido glicólico y gliceraldehído ampliamente empleados en la industria alimenticia. La complejidad de los productos obtenidos por esta vía, requieren la combinación de un cuidadoso control de la selectividad de las reacciones involucradas; así como la correcta selección del catalizador empleado. Bajo esta perspectiva, el desarrollo de materiales catalíticos soportados basados en metales nobles como Pt, Pd, Au y de transición como Ni, Cr, Cu ofrece una enorme posibilidad en la obtención de derivados oxigenados. Existe una amplia gama de soportes para dichos catalizadores, que van desde óxidos de metales de transición [6], carbón activo [7] y zeolitas [8] hasta materiales mesoporosos [9].

Experimental

Síntesis y caracterización de los materiales

La matriz silíceo pura (MCM-41) fue sintetizada siguiendo el procedimiento descrito previamente por nosotros en [10]. Los sólidos modificados con cobre se prepararon empleando el método de Intercambio Ion-Agente plantilla (TIE) [10] y fueron denominados Cu-TIE(x), donde "x" indica la carga nominal de metal expresada en % p/p. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron recogidos en un difractor PANalytical X-Pert Pro con lámpara de Cu. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se obtuvieron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000 a 77 K, previa desgasificación de las muestras. Los estudios de UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis RD) fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Jasco V-650 con esfera integrada. El contenido total de cobre en los sólidos fue determinado por absorción atómica (AA) en un equipo Shimadzu AA7000.

Sistema de reacción

Los materiales sintetizados y caracterizados fueron evaluados en la oxidación selectiva de glicerol (GLY), que se llevó a cabo empleando una solución acuosa de este reactivo 0,3 M, en un reactor de vidrio (30 ml de capacidad) inmerso en un baño termostático, a temperatura constante de 60° C, durante 4 h. Como agente oxidante se empleó una solución de H₂O₂ (30 % v/v) y cantidad deseada de catalizador. La identificación de productos de reacción fue determinada por Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPLC) en un equipo Jasco UV-975/ PU-980, empleando una columna Aminex HPX



- 87H, detector UV (210 nm) e Índice de Refracción acoplados en serie. La fase móvil empleada fue ácido sulfúrico (5 mM) con flujo de 0,6 ml/min y temperatura de columna de 50° C. La cuantificación de productos de reacción se realizó mediante curvas de calibración empleando estándares puros.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales

Los patrones de DRX a bajo y alto ángulo de los sólidos sintetizados se muestran en la **Figura 1**. Tanto el soporte como los materiales Cu-TIE(x) presentan a bajo ángulo las señales características de sólidos tipo MCM-41 con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales. El aumento del contenido metálico, sin embargo, ocasiona ensanchamiento y disminución de la intensidad del pico principal. Esto indica una cierta pérdida de periodicidad de la estructura mesoporosa. Al mismo tiempo, el patrón de difracción para Cu-TIE(x) se encuentra levemente desplazado hacia ángulos menores, esto sería consistente con la incorporación de Cu en la estructura silícea. Los patrones de DRX a alto ángulo muestran para los materiales Cu-TIE(x) dos señales localizadas a 35,4° y 38,6°, las cuales están asociadas a CuO cristalino [11]. Las intensidades relativas de los picos indican que un elevado contenido metálico favorece la formación de cristales localizados en la superficie externa del soporte.

La **Figura 2** muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del soporte y las muestras bajo estudio. Todas son tipo IV de acuerdo con la clasificación de IUPAC, características de materiales mesoporosos. Los bucles de histéresis son H4, formados por ramas de adsorción y desorción paralelas. Para Cu-TIE(2%) y Cu-TIE(5%), el pronunciado bucle de histéresis con una fuerte disminución de la rama de desorción a p/p^0 entre 0,45 y 0,5, se relaciona con la existencia de poros tipo “ink bottle” [12]. Adicionalmente, el fuerte incremento observado en la rama de adsorción a altas presiones relativas para estos sólidos, puede encontrarse asociado a la presencia de defectos estructurales y/o un cierto grado de mesoporosidad secundaria, favorecidos por las condiciones de síntesis. La **Tabla 1** resume la composición química y los parámetros estructurales de cada muestra. Para todos los materiales, los valores calculados de superficie específica se encuentran en el rango característico de materiales mesoporosos. Sin embargo, se evidencia una reducción de este valor con el aumento del contenido de cobre. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de nanopartículas de óxido, las cuales podrían estar bloqueando algunos de los poros de la MCM-41. Para Cu-TIE(5%) puede observarse también un pequeño aumento del espesor de pared (t_w), lo cual confirmaría la presencia de nanoclusters oligonucleares dispersos dentro de los canales del soporte.

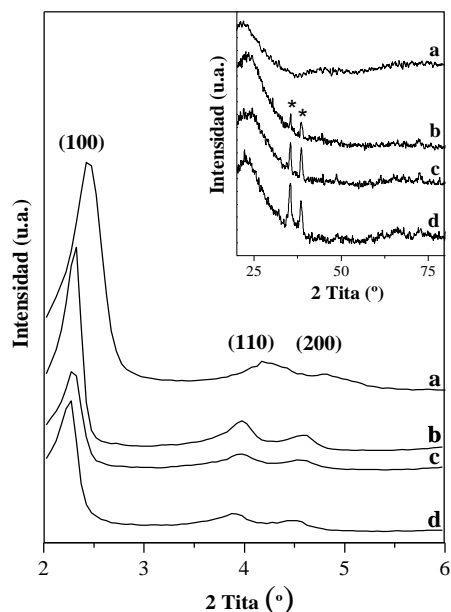


Figura 1. DRX a bajo y alto ángulo. **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(1%), **c:** Cu-TIE(2%), **d:** Cu-TIE(5%), (*) CuO.

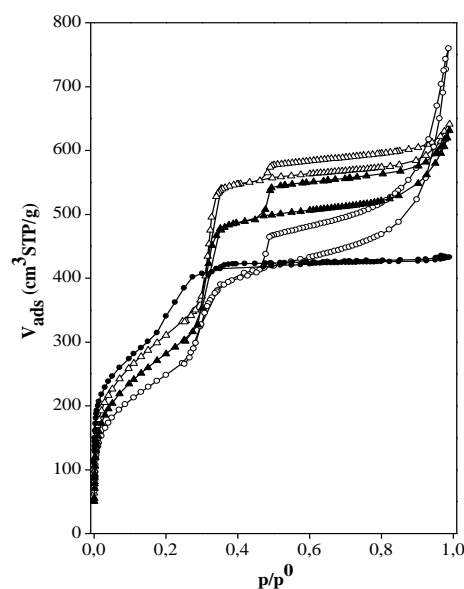


Figura 2. Isotermas de N₂. (Δ) Cu-TIE(1%), (\blacktriangle) Cu-TIE(2%), (\circ) Cu-TIE(5%), (\bullet) MCM-41.

Tabla 1: Propiedades texturales, composición química y actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Muestra	Cu (%p/p)	S_{BET} (m ² /g) ^a	w_p (nm) ^b	a_0 (nm) ^c	t_w (nm) ^d	X (%)	TOF (h ⁻¹)
MCM-41	-	1190	3,5	4,08	0,6		
Cu-TIE(1%)	0,89	1125	3,8	4,38	0,6	44,63	17,82
Cu-TIE(2%)	1,45	1030	3,8	4,44	0,6	45,42	11,19
Cu-TIE(5%)	3,55	905	3,7	4,58	0,9	38,29	3,87

^a S_{BET} : área específica, determinada por BET, ^b w_p : diámetro de poro estimado a partir de datos de adsorción-desorción de N₂, ^c a_0 : parámetro de red, $(2/\sqrt{3})d_{100}$, ^d t_w : espesor de pared, $a_0 - w_p$.

La **Figura 3** exhibe los espectros UV-vis RD para Cu-TIE(x), los cuales muestran diferentes regiones de absorción originadas por la presencia de distintas especies metálicas. Desde longitudes de onda más cortas a más largas es posible asignar tres bandas de absorción que corresponden a: cationes mononucleares Cu²⁺ en coordinación con oxígeno de la red, nanoclusters ubicados en los canales

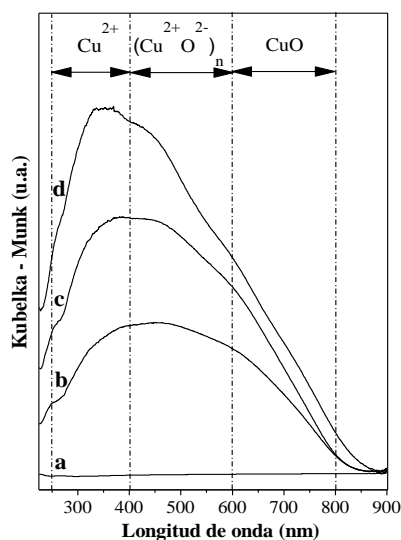


Figura 3. UV-vis RD de **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(1%), **c:** Cu-TIE(2%), **d:** Cu-TIE(5%).

mesoporosos del soporte, y nanopartículas de CuO segregadas de la estructura silíceas [13]. La distribución de las especies metálicas no cambia significativamente con el contenido de Cu, sin embargo, la intensidad del espectro aumenta debido a una mayor absorción total en el rango UV. Así, el material Cu-TIE(5%) al tener mayor contenido metálico exhibe la mayor cantidad de nanoclusters y nanopartículas de CuO expuestas, las cuales podrían estar bloqueando algunos de los sitios aislados Cu²⁺. Es importante aclarar que el estado de oxidación del Cu ha sido definido como +2 a partir de resultados experimentales obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), no presentada en este trabajo.

Conversión y selectividad a diferentes productos

En la **Tabla 1** se presentan la conversión (X %) de GLY y el TOF (h⁻¹) de los catalizadores, mientras que en la **Figura 4** se muestra la selectividad a los productos de reacción (dihidroxiacetona-DHA-; gliceraldehído-GLA-; ácido glicólico-GLICO-; ácido acético-ACET- y ácido láctico -LACT-, entre otros) obtenidos de la oxidación catalítica de GLY empleando Cu-MCM-41.

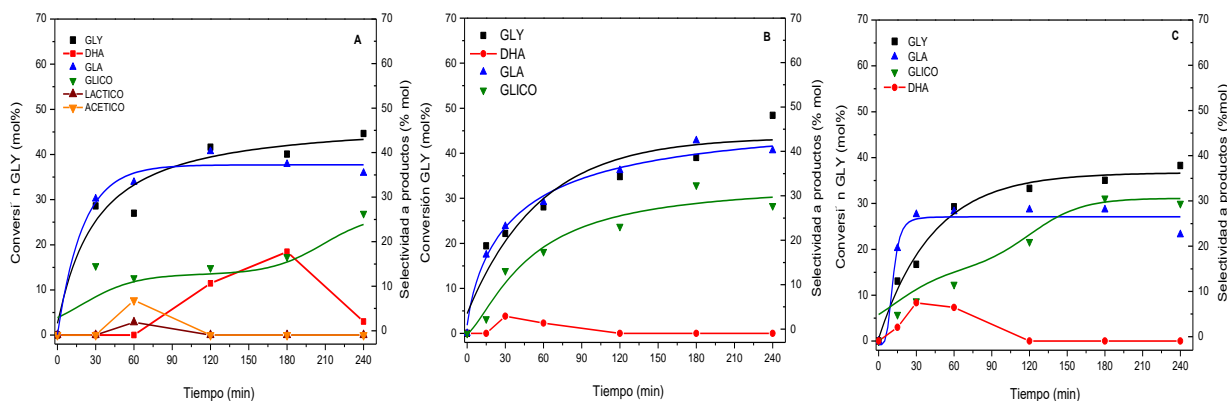


Figura 4. Conversión de GLY (% mol) y selectividad a diferentes productos. **A:** Cu-TIE (1%), **B:** Cu-TIE (2%) y **C:** Cu-TIE (5%).



Se puede observar que al incrementar el contenido de Cu desde 0,89 a 1,45% la conversión se mantuvo; mientras que con la muestra Cu-MCM-41 con 3,55% de metal la conversión disminuyó. Este comportamiento puede ser atribuido a que al incrementar el contenido metálico se produce una reducción del área superficial debido a la presencia de nanopartículas de óxido (detectadas por DRX y UV-vis RD). Por otra parte, al emplear la muestra Cu-TIE(5%) la disminución de la conversión fue más notoria dado que dicha muestra, además, exhibió un pequeño aumento del espesor de pared (t_w), lo cual confirmaría la presencia de nanoclusters oligonucleares dispersos dentro de los canales de soporte. La presencia de los clusters y óxidos de cobre acelerarían la descomposición del H_2O_2 a O_2 y H_2O . La elevada accesibilidad de estas especies metálicas, ubicadas principalmente en la pared del poro; hacen posible la interacción entre el peróxido y el Cu del catalizador, como ha sido reportado previamente [14].

Es importante mencionar que el blanco de reacción (idénticas condiciones de reacción, pero en ausencia de catalizador) presentó conversiones del orden del 1mol% transcurridas 4 h de reacción.

Mediante el cálculo de TOF (h^{-1}) se puede decir que el catalizador Cu-TIE (1%) fue el que exhibió mayor actividad catalítica, respecto a Cu-TIE(2%) y Cu-TIE(5%). Esto podría estar relacionado con las nanopartículas y cristales de CuO observados por XRD en los materiales, incrementándose cuando se incorpora mayor % de cobre a la estructura mesoporosa.

Los diferentes productos de reacción observados en función del tiempo fueron Dihidroxiacetona (DHA), Gliceraldehído (GLA), Ácido Glicólico (GLICO), Ácido Láctico (LA), Ácido Acético (AA) y Ácido Fórmico (FA). Tanto GLA como DHA, son productos de la oxidación primaria de glicerol, es decir que se obtienen por deshidrogenación de un grupo OH- primario o secundario, respectivamente. Estos productos suelen ser muy inestables, por lo que permanecen poco tiempo en el medio de reacción, y luego continúan reaccionando hasta obtener AA y FA.

Comparando estos resultados de oxidación selectiva de GLY, con los obtenidos empleando zeolitas microporosas (tipo ZSM-11) en idénticas condiciones, estas resultaron más activas que los materiales mesoporosos del tipo MCM-41, en cuanto a conversión de glicerol y distribución de productos [15]. Empleando Cu-ZSM-11 (2 y 3% metal) se obtuvieron conversiones del orden de 68% en 4 h de reacción. En cuanto a los productos, pudo detectarse mayor selectividad a DHA (~28 % mol) y la selectividad a LA fue superior al 70 % mol. Esta tendencia se observó también, al emplear zeolitas microporosas con mayor tamaño de poro que la ZSM-11, como son la BETA e Y. Dicho comportamiento estaría relacionado al tamaño de microporos (0,2-2 nm) y la selectividad de forma de la zeolita ZSM-11, donde las moléculas de gran tamaño como el glicerol (diámetro ~ 0,5 nm) podrían quedar excluidas de los poros. Esto supondría que la oxidación se produce fuera de los mismos, sobre la superficie. Por el contrario, en la MCM-41, un soporte mesoporoso con un tamaño de poro más grande (2 a 50 nm), el glicerol podría ingresar en los canales y cavidades, accediendo fácilmente a los sitios activos. A su vez, podrían producirse problemas de difusión de los productos fuera de los poros, dando lugar a una menor conversión de GLY y menor distribución de productos, atribuido al "efecto de confinamiento" descrito por Deurouane, al estudiar el cracking de n-pentano en diferentes materiales porosos. Este efecto supone que la actividad y selectividad de diferentes zeolitas estaría relacionada con el tamaño y forma del poro, mostrando limitaciones a la difusión de los productos y/o los reactivos, así como restricciones estructurales que actúan sobre los intermedios de reacción o los estados de transición, y por lo tanto, la diferencia de canales (tamaño y forma) podría ser determinante en esta oxidación. Este efecto produciría además, una perturbación en la forma y estructura electrónica de las especies absorbidas conduciendo a cambios estructurales en la molécula, siendo favorecida la absorción de las especies que tengan mayor capacidad de "anidar" dentro de los canales de la zeolita, y esto dependerá de los tamaños, formas y espacio entre los poros (cavidades). Esto supone la existencia de un tamaño y forma óptima de poros, que favorecerá la conversión catalítica de estas moléculas, actuando junto a la fuerza ácida de la zeolita [16,17].



Conclusión

En este trabajo se han expuesto los resultados de oxidación catalítica de glicerol empleando materiales mesoporosos del tipo MCM-41, con diferente contenido de cobre. Estos catalizadores fueron sintetizados y caracterizados mediante diferentes técnicas, que verifican la presencia de sitios activos de Cu^{+2} en la superficie de las paredes de los poros. Como se ha expuesto, el catalizador que resultó más activo en la oxidación catalítica de glicerol fue el Cu-TIE (1%), pudiendo deberse a la presencia de Cu^{+2} en la superficie, disponible para activar al H_2O_2 . Con respecto a los catalizadores Cu-TIE (2%) y Cu-TIE (5%), estos exhibieron la mayor cantidad de nanoclusters y nanopartículas de óxido de cobre expuestas, las cuales podrían bloquear sitios de Cu^{2+} , por lo tanto resultaron menos activos en la oxidación de glicerol. En cuanto a la selectividad a productos de interés, se obtuvieron menores cantidades (% mol) de DHA y LA, comparados con la zeolita microporosa del tipo Cu-ZSM-11 (2 y 3% de metal), que estaría relacionado con el tamaño de microporos (0,2-2 nm) y la selectividad de forma de la zeolita ZSM-11, excluyendo a moléculas grandes de los poros de las mismas y suponiendo una oxidación sobre la superficie de estos materiales. Esta tendencia fue observada también, empleando zeolitas microporosas con mayor tamaño de poro como BETA e Y, con similares contenidos de cobre.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FONCYT por ANPCYT PICT-2016-0472. A CONICET y UTN por el soporte financiero.

Referencias

- [1] M. L. Barbelli, G. F. Santori, N. N. Nichio; *Biores. Techn.* 111 (2012) 500-503.
- [2] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, A. Velty; *J. Catal.* 234 (2005) 340-347.
- [3] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota; *Catal. A-Gen.* 347 (2008) 186-191.
- [4] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen; *Chem. Rev.* 2010, 110 (3).
- [5] S. Gil Miriam Marchena, L. Sánchez-Silva, A. Romero P. Sánchez, J. L. Valverde; *Chem. Eng.* 178 (2011) 423-435.
- [6] X. Wang, G. Wu, T. Jin, J. Xu, S. Song; *Catalysts* 8 (2018) 505-515.
- [7] D. Motta, F. J. Sanchez Trujillo, N. Dimitratos, A. Villab, L. Prati; *Catalysis Today* 308 (2018) 50-57
- [8] T. Q. Silva, M. B. dos Santos, A. C. Santiago, D. O. Santana, F. T. Cruz, H. M. C. Andradea, A. J. S. Mascarenhas; *Catalysis Today* 289 (2017) 38-46.
- [9] Z. Tang, S. Fiorilli, H. Jan Heeres, P. P. Pescarmona; *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6 (8) (2018) 10923–10933.
- [10] V. Vaschetti, A. Cánepa, D. Barrera, K. Sapag, G. Eimer, S. Casuscelli; *J. Mol. Catal. A:Chem* (2018) in press.
- [11] K. Krishnamoorthy, S. Kim; *MRB* 48 (2013) 3136–3139.
- [12] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing en *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999) 191-217.
- [13] C. M. Chanquía, A. L. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E.R. Herrero, S. G. Casuscelli, G. A. Eimer; *Micropor. Mesopor. Mat.* 151 (2012) 2–12.
- [14] A. Cánepa, C. Chanquía, G. Eimer, S. Casuscelli; *Appl. Catal. A-Gen.* 462-463 (2013) 8-14.
- [15] E. Diguilio, E. Galarza, A. Vinuesa, M. Domine, M.S. Renzini, L. Pierella, en *anales del XX Congreso Argentino de Catálisis*. Córdoba, Argentina (2017).
- [16] G. Sastre, A. Corma; *J. Mol. Catal. A- Chem.* 305 (2009) 3–7.
- [17] E.G. Derouane; *J. Catal.* 100 (1986) 541–544.