

Vol. 105 N°1

ISSN 2545-8655

**ANNALES DE LA
ASOCIACIÓN QUÍMICA
ARGENTINA**

Enero-Junio 2018



Anales de la Asociación Química Argentina

Editada desde 1913

Editora en Jefe

Dra. Susana Larrondo

Co-Editora

Dra. Noemí E. Walsoe de Reca

Comité Editorial

Dra. Alicia Fernández Cirelli

Dra. Alicia B. Pomilio

Dr. Angel Alonso

Dr. Alberto L. Capparelli

Dr. Eduardo A. Castro

Dra. Norma B. D'Accorso

Dr. Arturo Vitale

Comité Académico Asesor

Dra. Marta Litter (CNEA) – Dr. Gustavo Romanelli (CINDECA) – Dra. Alicia Penissi (IHEM)

Dr. Carlos O. Della Védova (CEQUINOR) – Dr. Roberto J. J. Williams (INTEMA)

Dra. Rosa Erra-Balsels (CIHIDECAR) – Prof. Rolando A. Spanevello (IQUIR)

Dra. Aida Ben Altabef (INQUINOA) – Dr. Jose Luis Crudo (CNEA)

Comité Científico Internacional

Prof. Sylvio Canuto (Brazil) - Prof. Juan M. Diez Tascón (Spain)

Prof. José Elguero (Spain) Prof. Ivan Gutman (Serbia) - Prof. Arsenio Muñoz de la Peña (Spain)

Prof. Emeritus Francisco Tomás Vert (Spain)

Asistente Editorial

Lic. Cristina E. Corbellani

e-mail: anales.aqa@gmail.com

Registro de Propiedad Intelectual N° 164.756

Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749, 1425 Buenos Aires, Argentina

TE/FAX: 54-11-4822-4886

<http://www.aqa.org.ar>

Contenido

Vol. 105 N°1, Enero-Junio de 2018

Editorial.....	pp. <i>i</i>
Trabajos Regulares	
Desestabilización De Emulsiones Petróleo/Agua Mediante La Aplicación Del Biopolimero Quitosano..... <i>John F. Pérez-Calderón, María V. Santos, Noemí E. Zaritzky</i>	pp. 1-13
Formulaciones Poliuretánicas Utilizadas Como Inhibición Y Propulsante Compuesto En Vectores: Caracterización Y Modificación De La Cinética De Curado (“Pot-Life”) Por Distintas Cargas..... <i>Pablo Ross, Javier A. Bocchio, Guillermo Sevilla, Javier C. Quagliano</i>	pp. 14-23
Theoretical Modelling Of Chiral Modifier/Substrate Interaction For Enantioselective Hydrogenation Of P-Isobutylacetophenone..... <i>Francisco Recupero, Mónica L. Casella, José F. Ruggera</i>	pp. 24-32
Grain Boundaries In Doped-Ceria Nanofilms Used As Electrolytes For It-Soft Fuel Cells..... <i>Mario F. Bianchetti, Mojca Otonicar, Noemí E. Walsøe de Reca</i>	pp. 33-40
Structural And Spectroscopic Behavior Of Double Metal Oxalates From The First Transition Metal Series..... <i>María C. D’Antonio, María M. Torres, Daniel Palacios, Ana C. González-Baró, Vicente L. Barone, Enrique J. Baran</i>	pp.41-48
Saponinas Y Octil β -D-Glucopiranosido: Tensioactivos Amigables Con El Ambiente Como Alternativa De Coadyuvantes En Formulaciones De Glifosato..... <i>Romina C. Pessagno, Carlos A. Ojeda, Camila Pedraza, Mariano J.L., Castro Alicia Fernández Cirelli</i>	pp. 49-56
Liquid-Phase Oxidation of Glycerol over a Pt/C Catalyst: Optimization of the Reaction Conditions..... <i>María L. Faroppa, Joaquín O. Alcorta, Hernán P. Bideberripe, Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella</i>	pp. 57-68

EDITORIAL

Estimados lectores:

les presentamos el primer número del año 2018 de Anales de la Asociación Química Argentina.

Este nuevo número contiene las contribuciones de importantes investigadores en áreas de la química, aplicados a temas de gran interés en disciplinas muy diferentes tales como industria del petróleo, generación de energía y catálisis.

Estamos seguros que encontrarán este material atractivo y útil.

Agradecemos a todos los autores por los trabajos que enviaron para dar forma a este número.

Dear readers:

we present the first issue of the year 2018 of Anales de la Asociación Química Argentina.

This new issue has the contributions of important researchers in Chemistry related to fields of great interest such as, among others, petroleum industry, power generation and catalysis.

We believe that you will find this material attractive and useful.

We thank all the authors for their contributions to this issue.

Dra. Susana Larrondo

Editora en Jefe



DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES PETRÓLEO/AGUA MEDIANTE LA APLICACIÓN DEL BIOPOLIMERO QUITOSANO

John F. Pérez-Calderón¹, María V. Santos^{1,2}, Noemí E. Zaritzky^{1,2*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CONICET, CIC-PBA, Facultad de Ciencias Exactas UNLP, Argentina

²Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

* Corresponding autor: zaritzkynoemi@gmail.com

Recibido 24 de febrero de 2017; aprobado en versión final el 17 de agosto de 2017

Resumen

La industria petrolera genera grandes cantidades de efluentes emulsionados; el uso de biopolímeros que puedan desestabilizar estas emulsiones y clarificar el agua para su posterior volcado resulta una alternativa tecnológica importante. Quitosano (QS) es un polisacárido lineal que se obtiene de desechos sólidos de la industria pesquera. Es un biopolímero no-tóxico, biodegradable y presenta grupos amino libres que le confieren un carácter de poli-electrolito catiónico natural, ideal para generar la floculación/coagulación en emulsiones estables. Los objetivos de este trabajo son: (a) estudiar la acción del QS para la clarificación de efluentes emulsionados; (b) analizar en un sistema modelo de efluente con petróleo, agua y un tensioactivo aniónico biodegradable (dodecil sulfato de sodio, SDS), la turbidez residual (%TR) de la fase acuosa en función de la dosis de QS; (c) describir el fenómeno de la desestabilización de emulsiones utilizando distintas técnicas como: mediciones de %TR, demanda química de oxígeno, mediciones ópticas (Turbiscan) y potencial zeta; (d) aplicar la metodología de superficie de respuesta (MSR) para predecir el punto óptimo de clarificado a partir de la dosis de QS y concentración de SDS. Las emulsiones estables se prepararon con petróleo crudo y SDS; la MSR se aplicó utilizando un modelo central compuesto. Se midió el %TR variando la concentración de SDS (rango inferior a la concentración micelar crítica, 2,09-4,9 mM) y dosis de QS (0,247-1,429 g/L). Los resultados obtenidos indican que el QS es un potente agente desestabilizador de acción rápida (< 3hrs) y una opción sustentable para el tratamiento de efluentes.

Abstract

A large amount of oily wastewater is generated by the petroleum industry, therefore the use of biopolymers that can destabilize emulsions, producing clarification of the water is an interesting technological alternative. Chitosan (CH) is a linear polysaccharide obtained from the solid waste of the

fishing industry. CH is a biodegradable, non-toxic biopolymer; it has free amino groups forming a polycationic polymer that allows the coagulation/flocculation phenomena to occur. The objectives of this work were: (a) to study the CH for the clarification of emulsified waste-water; (b) to analyze the simultaneous effect of the addition of CH and a biodegradable anionic surfactant (dodecyl sodium sulfate, SDS), on the residual turbidity (%RT) of the aqueous phase; (c) to describe the destabilization of the emulsions using different techniques: %RT, chemical oxygen demand, optical measurements (Turbiscan) and zeta potential; (d) to optimize CH doses and SDS concentrations in order to minimize residual turbidity by applying surface response methodology (SRM). Stable oil/water emulsions (model system) were prepared with crude oil and SDS; SRM was applied using a central composite design. Clarification of the emulsions was measured by determining the %RT and volumetric fraction of the clarified fluid varying the SDS dose (range below critical micelle concentration, 2,09-4,9 mM), and CH dose (0,247-1,429 g/L). The electrical charges of the system during flocculation/coagulation were monitored using zeta potential measurements. Optimal destabilization conditions were determined by applying mathematical procedures. Results obtained indicate that CH is a rapid-acting destabilizing agent (< 3hr) and a sustainable alternative for wastewater treatment.

Palabras Clave: *Quitosano, emulsiones petróleo-en-agua, desestabilización de emulsiones, optimización del proceso.*

Keywords: *Chitosan, oil-in-water emulsion, emulsion destabilization, process optimization.*

1. INTRODUCCION

En toda la línea productiva del petróleo (explotación, transporte, almacenamiento y refinación) existe un riesgo de contaminación el cual afecta los medios acuíferos por causa de los efluentes generados; dichos efluentes generalmente forman emulsiones estables petróleo en agua (O/W; oil-in-water).

Las tecnologías de control de efluentes emulsionados en la industria petrolera buscan separar en forma eficiente y completa ambas fases con el fin de cumplir con las normas ambientales de volcado de aguas a canales o cuerpos receptores adyacentes. Comúnmente la desestabilización de dichos efluentes emulsionados se lleva a cabo usando ácido sulfúrico y sales de hierro y/o aluminio; la adición de estos compuestos genera grandes volúmenes de barros como subproducto del proceso de clarificación, siendo altamente contaminantes por sus contenidos de especies inorgánicas en la fase oleosa sedimentada. Asimismo, las aguas clarificadas por esta metodología poseen altos contenidos de hierro y/o aluminio disuelto que pueden superar los límites permitidos para el volcado [1], por esta causa actualmente la estrategia se centra en utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente.

La tendencia es encontrar procesos más económicos, sustentables y ecológicamente compatibles, como la aplicación de biopolímeros donde se evita generar barros contaminantes. Uno de los biopolímeros más utilizados como coagulante en el tratamiento de efluentes de diferentes actividades comerciales e industriales [2, 3] es el quitosano, que es un polisacárido lineal y se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina. La quitina es el segundo polímero natural más abundante, sólo superado por la celulosa, por lo que constituye un importante recurso renovable. La quitina se extrae de los caparazones de crustáceos, tales como

cangrejos, camarones, entre otros [4]. El quitosano está formado por cadenas de β -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada), su principal diferencia con la quitina es la presencia de grupos amino ($-\text{NH}_2$) que le confieren un carácter de polielectrolito catiónico natural en medio ácido con importantes aplicaciones tecnológicas [5, 6]. Las emulsiones de petróleo en agua presentan gran estabilidad cuando existen tensioactivos que ayudan a la fase oleosa a mantenerse dispersa. Por ejemplo el dodecil sulfato de sodio (SDS) es un tensioactivo aniónico de la familia de los alquilsulfatos compuesto por una cadena de doce átomos de carbono vinculada a un grupo sulfato dotando a la molécula de propiedades anfifílicas. Este compuesto posee un alto grado de biodegradabilidad [7] además dada su naturaleza tensioactiva se usa como compuesto constituyente en los dispersantes; estos últimos son usados para el tratamiento de la contaminación de aguas con hidrocarburos [8].

Teniendo en cuenta lo anterior, los objetivos del presente trabajo son: (a) estudiar la acción del quitosano para la clarificación de efluentes emulsionados de la industria del petróleo; (b) analizar en un sistema modelo de efluente (petróleo, agua y SDS), la turbidez residual de la fase acuosa y el volumen de clarificado en función de la dosis de quitosano agregada; (c) describir el fenómeno de la desestabilización de dichas emulsiones utilizando distintas técnicas tales como: mediciones de turbidez residual, registros fotográficos, demanda química de oxígeno, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y potencial zeta; (d) aplicar la metodología de superficie de respuesta para predecir la turbidez residual del clarificado a partir de una dosis de quitosano y SDS; (e) encontrar una combinación óptima de quitosano y SDS para minimizar el porcentaje de turbidez residual.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Reactivos y compuestos químicos

Los sistemas emulsionados con los que se trabajó se formularon a partir de: i) petróleo (crudo) procedente de la Patagonia Argentina; la caracterización de este material fue provista por Refinería YPF La Plata, y se describen en la Tabla 1; ii) agua destilada y iii) dodecilsulfato sódico (SDS) (Biopack, Argentina, $\text{PM}=288,37$ g/mol) como agente estabilizante. El quitosano en solución (QS) al 0,5 % (p/v) se preparó a partir de quitosano comercial marca Sigma (grado desacetilación $\geq 75\%$) el cual se disolvió en disolución de ácido acético 1,5 % (v/v).

Tabla 1. Principales características físicas y químicas del crudo usado

Densidad	0,8855 g/ml
Agua	0,560 % p/p
Sales	60,0 mg/Kg
Sedimento	0,038 % p/p
Número Ácido	0,8220 mg KOH/g
Azufre	0,1890 % p/p
Viscosidad cinemática /40°C	30,4 mm ² /s
Punto de Escurrimiento	-6 °C

2.2. Emulsiones O/W y ensayo de desestabilización

Las emulsiones estudiadas contenían una concentración de 2,55 g/L de petróleo en agua destilada, además SDS en un rango de concentración comprendida entre 1-5 mM (0,288-1,442 g/L), el cual se encuentra por debajo de la concentración micelar crítica (CMC= 10 mM). Los sistemas emulsionados se obtuvieron con equipo Ultra Turrax T-25 (Janke & Kunkel GmbH, Staufen, Germany) a velocidad de 13500 rpm durante 5 minutos. Luego se procedió al agregado de QS mezclando durante 30 s con un vortex Arcano modelo Hx-2000-1 (Arcano, Zhejiang, China). Para finalizar se dejó en reposo la muestra y se analizaron los cambios a distintos tiempos obteniéndose registro fotográfico del proceso.

2.3. Turbidez residual

Se calculó la densidad óptica (D^{500}) de la emulsión con y sin agregado de QS a 500 nm usando Espectrómetro UV-VIS 1240 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japón). El porcentaje de turbidez residual (%TR) se obtiene con la Ecuación 1.

$$\%TR = \frac{D_{\text{sobrenadante}}^{500}}{D_{\text{Emulsión}}^{500}} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

donde $D_{\text{sobrenadante}}^{500}$ es la absorbancia de la emulsión con agregado de QS y $D_{\text{Emulsión}}^{500}$ es la absorbancia de la emulsión sin QS.

2.4. Cinética de la desestabilización de las emulsiones por método de dispersión estática de la luz

La desestabilización de las emulsiones se analizaron utilizando un instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz denominado Turbiscan; para este fin se usó un analizador óptico vertical de barrido QuickScan (Beckman Coulter; Fullerton, USA). Este es un instrumento capaz de analizar la estabilidad de sistemas coloidales y dispersiones concentradas, mediante la medición de la transmitancia y la retro-dispersión (Backscattering) de un fluido

opaco atravesado por un pulso de luz correspondiente al infrarrojo cercano. El equipo permite hacer varias mediciones a diferentes tiempos, obteniéndose una serie de perfiles de retrodispersión en función del tiempo [9]. Realizando sucesivos barridos es posible registrar cambios en la estabilidad de la emulsión; a medida que se genera la floculación y coagulación se evidencia la formación de un frente móvil que es la interfase entre la zona clarificada y la zona donde precipitan los flóculos con materia oleosa.

2.5. Potencial zeta

Se midió el potencial zeta utilizando un equipo Zeta Potential Analyzer 90Plus/Bi-MAS (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY, USA). La medida del potencial zeta consiste en determinar la carga en la superficie externa del coloide, basándose en la teoría de la doble capa eléctrica. El potencial zeta permite conocer el comportamiento del coloide (movilidad electroforética) durante diferentes condiciones del proceso (pH, concentración y tipo de sales).

2.6. Determinación de SDS en la fase acuosa luego de la desestabilización

La concentración de SDS se cuantificó usando modificaciones del método SAAM (Sustancias activas al azul de metileno) propuesto por Hayashi [10]. Esta determinación consiste en la formación de un par iónico entre el tensioactivo aniónico y el catión azul de metileno, el cual es miscible en cloroformo permitiendo la cuantificación espectrofotométrica.

El tratamiento de la muestra se lleva a cabo en un tubo de vidrio marca Hach, adicionando 1 mL del analito, 250 μ L de azul de metileno 0,5% (p/v), 250 μ L de solución buffer de fosfato (0,7 mM pH=7,2) y 3 mL de cloroformo; posteriormente la muestra se mezcla durante 1 min usando vortex Arcano model Hx-2000-1(Arcano, Zhejiang, China). Se procede a centrifugar durante 3 min en una micro-centrífuga refrigerada Hermle Z-216MK (Hermle Labor Technik, Wehinger, Alemania) a 2000 rpm y 4°C. Se recupera la fase apolar para la cuantificación espectrofotométrica del tensioactivo a 652 nm (espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU)).

2.7. Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mg O₂/L). Es un método analítico para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620 nm (Hach Método No.8000).

2.8. Optimización del proceso de clarificación mediante metodología de Superficie de Respuesta (MSR)

Se utilizó la MSR planteando un diseño central compuesto [11] en el cual se estudió la clarificación de las emulsiones O/W. Para la generación de la superficie de respuesta se definieron dos factores: (i) concentración de SDS (0,603-1,416 g/L) para la formulación de distintas emulsiones, (ii) dosis de QS (0,247-1,429 g/L) necesario para la optimización del proceso de clarificación. Este diseño contó con cinco replicados en el punto central y como respuesta se analizó el %TR. Los ensayos y variables codificadas se muestran en la Tabla 2. Se propuso un modelo cuadrático de segundo orden (Ecuación 2) donde \hat{Y} es la respuesta predicha (variable dependiente, %TR), X_{SDS} y X_{QS} son las variables independientes (concentraciones de SDS y quitosano respectivamente expresadas en g/L) y los valores de β corresponden a los coeficientes del modelo.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_{\text{SDS}} X_{\text{SDS}} + \beta_{\text{QS}} X_{\text{QS}} + \beta_{\text{SDS.QS}} X_{\text{SDS}} X_{\text{QS}} + \beta_{\text{SDS.SDS}} X_{\text{SDS}}^2 + \beta_{\text{QS.QS}} X_{\text{QS}}^2 \quad \text{Ec. 2}$$

Los resultados se obtuvieron usando el programa SYSTAT 12.0 (Systat Software, Evanston, IL, USA), con una metodología de eliminación tipo “stepwise” para determinar los términos significativos de la Ecuación 2. El ajuste del modelo aplicado se evaluó teniendo en cuenta el análisis de residuos, la función “Lack of fit” y el coeficiente de correlación (R^2).

Ensayo	SDS	QS	SDS (g/L)	QS(g/L)
1	0	0	1,009	0,838
2	1	1	1,298	1,257
3	1	-1	1,298	0,419
4	-1	-1	0,721	0,419
5	-1	1	0,721	1,257
6	0	0	1,009	0,838
7	0	0	1,009	0,838
8	0	0	1,009	0,838
9	0	0	1,009	0,838
10	0	1,41	1,009	1,429
12	1,41	0	1,416	0,838
11	0	-1,41	1,009	0,247
13	-1,41	0	0,603	0,838

Tabla 2. Condiciones del diseño experimental de superficie de respuesta con sus correspondientes códigos de ensayo. Las abreviaturas corresponden a SDS= Concentración de dodecil sulfato de sodio, QS= dosis de quitosano en solución.

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

3.1. Distribución de tamaños de partículas y DQO de la emulsión formada

En la **Figura 1 a y b** se muestran las micrografías obtenidas de la emulsión petróleo/agua estable usando una concentración de SDS de 3,5 mM (1,009 g/L).

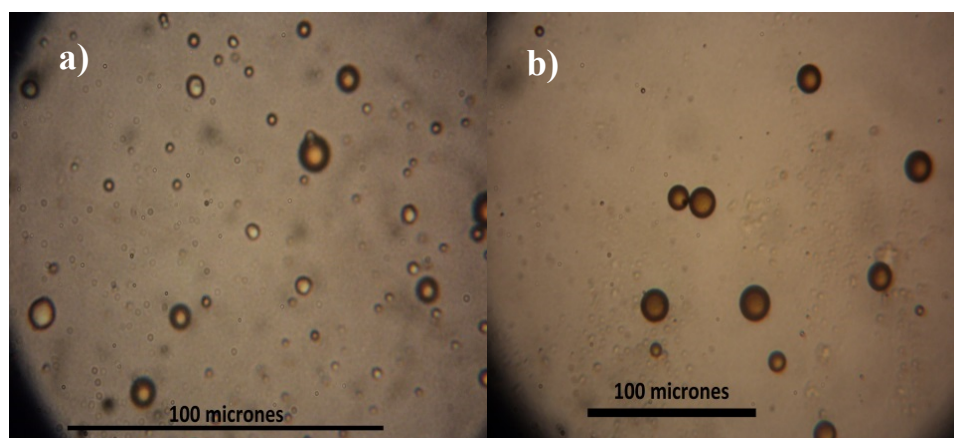


Figura 1 Micrografías obtenidas de la emulsión estable O/W (Petróleo/agua) obtenidas con Ultraturrax T-25 a velocidad de 13500 rpm durante 5 minutos, las dos imágenes muestran las gotas de la fase oleosa (petróleo) con diferentes aumentos; a) 400 x b) 200x.

El diámetro promedio de la partícula dependiente del volumen ($D[4,3]$) fue de 13,13 μm con una desviación estándar (s) de 0,07 μm . Para la emulsión formulada con 3,5 mM SDS se obtuvo una DQO de 6442 ($s=399$) mg/L. El DQO de la emulsión estable no cumple con la normativa de la Autoridad Nacional del Agua de la Provincia de Buenos Aires-Argentina, ya que de acuerdo con la resolución 336/2003 [12] se establece que la DQO para la descarga de efluentes en conductores pluviales y cuerpos de agua superficiales debe ser ≤ 250 mg/L y en mar abierto ≤ 500 mg/L. Esto destaca la importancia de generar una estrategia para la reducción de la DQO de efluentes emulsionados petróleo/agua.

3.2. Desestabilización de los efluentes emulsionados por adición de quitosano

En todos los casos el agregado de QS generó una desestabilización instantánea de la emulsión requiriendo un tiempo mínimo de 3 horas para alcanzar una separación completa de las fases acuosa y oleosa. En la **Figura 2** se muestra la acción clarificante del QS en emulsiones estabilizadas con SDS. Se comparó un control (emulsión sin QS) con varias emulsiones donde se fue incrementando la dosis del biopolímero observando su acción como coagulante. La emulsión desestabilizada generó un flóculo que sedimentaba, cuando la dosis era óptima (**Figura 2c**).

En ese caso se distingue una interfase que separa la zona acuosa clarificada y el flóculo oleoso que sedimenta. Este punto se alcanza debido a la aglomeración de las gotas por mecanismos de neutralización de carga superficial correspondiente a la interacción del tensioactivo aniónico (SDS) con el QS [1]. Asimismo, se produjo una reducción del 98 % en la concentración del

tensioactivo (método SAAM) en la fase clarificada (SDS= 0,046 (s=0,002) mM) corroborando que existe una interacción electrostática que favorece la precipitación del floculo, minimizando la concentración de SDS y QS en la fase clarificada.

Si la dosis de QS resulta insuficiente (**Figura 2 a-b**) el fenómeno de coagulación es incompleto debido a que la cantidad de cargas positivas aportadas por el biopolímero policatiónico son insuficientes para neutralizar las moléculas aniónicas del SDS, quedando en suspensión una fase oleosa estable. Por otro lado, en la **Figura 2d** se observa el efecto de la sobredosis de QS; en la fase superior se generó una región con mayor turbidez que la que se observa en la **Figura 2c**, correspondiente a la dosis óptima. En este caso aunque existe una desestabilización de la emulsión con formación de precipitado, un aumento excesivo de QS puede generar una repulsión entre moléculas del biopolímero provocando una parcial re-estabilización de las partículas O/W. Este efecto no es deseable [13, 14] por ello es necesario determinar la dosis óptima.

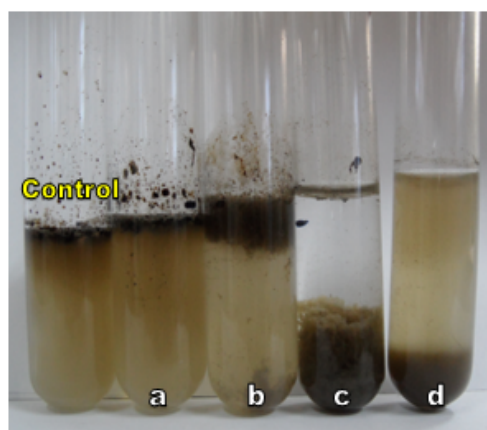


Figura 2 Modificaciones después de 5 horas en la desestabilización de las emulsiones petróleo/agua con presencia de SDS 3,5 mM (1,009 g/L). Las imágenes mostradas de izquierda a derecha corresponden: Control (emulsión sin quitosano) y emulsiones con diferentes dosis de quitosano (g/L) : **a)** 0,050, **b)** 0,100, **c)** 0,500 **d)** 0,833.

En la **Figura 3**, se muestran los perfiles de retro-dispersión (%BS) determinados por dispersión estática de la luz. Las **Figuras 3 b, c**, que corresponden a emulsiones con SDS desestabilizadas por el agregado de QS, el %BS durante el tiempo analizado presenta un salto en la interfase entre el floculo oleoso y la zona clarificada, siendo esta zona una interfase móvil que se aproxima a la zona inferior del tubo a medida que transcurre el proceso de floculación y posterior sedimentación. En el caso de utilizar QS en exceso (**Figura 3b**) se observa el mismo fenómeno pero con menor intensidad y clarificación (menor valor de BS%). Para la dosis óptima después de 24 horas, la zona clarificada presenta un perfil de %BS similar al de agua (**Figura 3d**).

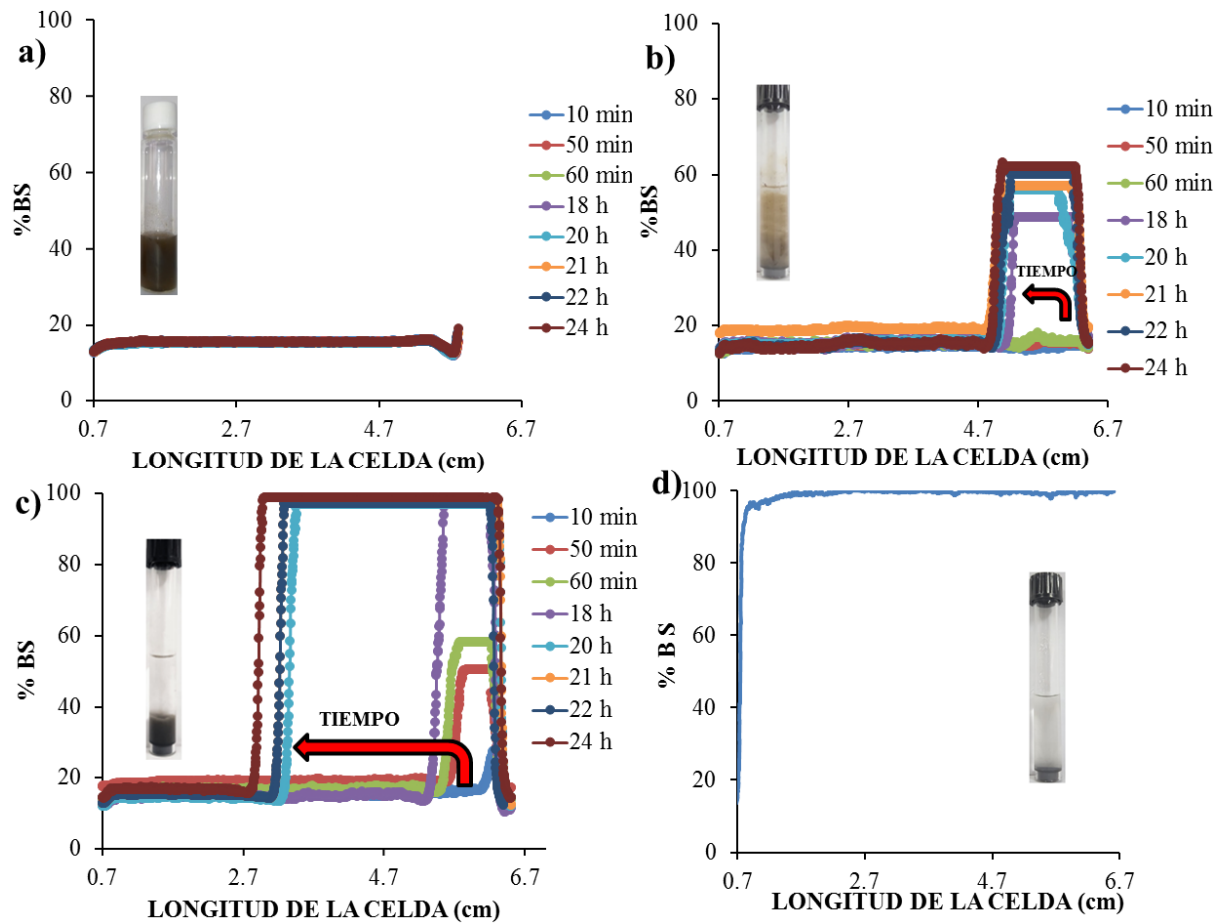


Figura 3 Perfiles de retrodispersión, (%BS) en función de la longitud de la celda (cm), cada curva corresponde a un tiempo específico de medida. Las muestras emulsionadas están estabilizadas con SDS. Los diferentes perfiles corresponden: (a) emulsión sin agregado de quitosano al 0,5 % (p/v) (QS) Control; (b) emulsión desestabilizada con sobredosisificación de QS; (c) emulsión desestabilizada con dosis adecuada de QS (d) agua destilada. El tiempo de lectura fue 24 horas, la foto corresponde a la muestra al finalizar la lectura.

3.3. Potencial zeta

Se midió el potencial zeta de: 1) emulsión estable sin agregado de QS, 2) la fase clarificada en el punto de dosis óptima y 3) la fase acuosa cuando se realizó una sobredosisificación de QS. Los resultados se presentan en la **Figura 4** y se puede evidenciar que el potencial zeta del sobrenadante (región clarificada) obtenido por acción de la concentración adecuada de QS es casi 0, indicando la neutralización de cargas del sistema. Por otra parte el potencial Z de la emulsión con exceso de QS resultó positivo, debido a la parcial re-estabilización de la emulsión. En el caso sin agregado de QS, el potencial es negativo, por la presencia del surfactante aniónico usado para estabilizar la emulsión O/W (SDS).

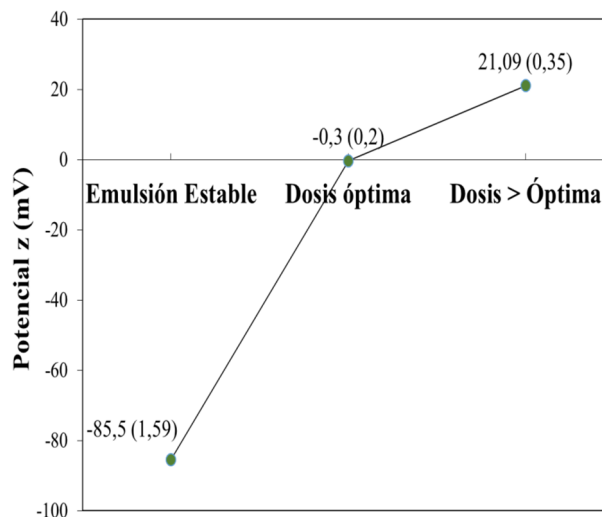


Figura 4 Variación del potencial zeta en distintos sistemas estudiados con presencia de SDS: Emulsión estable y emulsión desestabilizada con la dosis adecuada y mayor que de QS 0,5% p/v. Se presenta el valor promedio del potencial zeta y en paréntesis la desviación estándar.

3.4. Optimización del proceso de clarificación utilizando el Método Superficie de Repuesta

Una vez comprobada la capacidad de QS como agente coagulante/floculante se procedió a encontrar la dependencia del %TR con los factores más importantes que inciden en la clarificación: la concentración de SDS y la dosis de QS. Aplicando MSR se obtuvieron los coeficientes correspondientes para la Ecuación 2, dichos términos y sus intervalos de confianza al 95% se encuentran en la Tabla 3. El test de “Lack of fit” (Prueba de falta de ajuste) ($p=0,672$) y el coeficiente de correlación ($R^2=0,999$) mostraron la excelente concordancia del modelo con los datos experimentales. En las **Figuras 5 a, b** se muestran la superficie y gráfico de contorno, respectivamente. Como puede observarse en el rango estudiado se detecta un mínimo de %TR para una concentración de SDS = 0,984 g/L y QS= 0,832g/L, obtenida matemáticamente mediante SYSTAT.

Tabla 3. Coeficientes de regresión (β) obtenidos para el modelo propuesto, X = dosis de Quitosano (Qs) o dodecil sulfato de sodio (SDS) expresadas en g/L. La respuesta corresponde al porcentaje de turbidez residual (%TR). Entre paréntesis se presentan los valores de los intervalos de confianza al 95 % de los coeficientes obtenidos mediante MSR.

$\%TR = \beta_0 + \beta_{SDS} X_{SDS} + \beta_{QS} X_{QS} + \beta_{SDS.QS} X_{SDS} X_{QS} + \beta_{SDS.SDS} X_{SDS}^2 + \beta_{QS.QS} X_{QS}^2$			
β_0	354 (± 5)	$\beta_{SDS.QS}$	29 (± 4)
β_{SDS}	-523 (± 8)	$\beta_{SDS.SDS}$	253 (± 4)
β_{QS}	-208 (± 5)	$\beta_{QS.QS}$	107 (± 2)

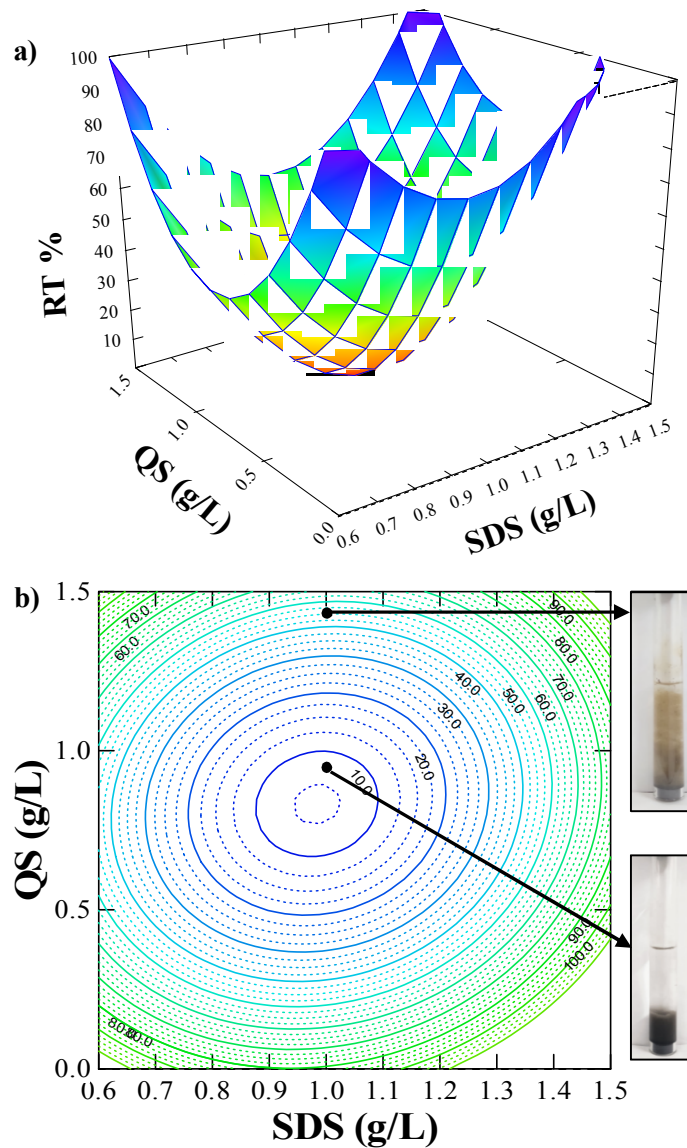


Figura 5 a) superficie de respuesta del sistema, b) gráfica de contorno mostrando la ubicación del punto óptimo (mínimo valor de turbidez %TR)

4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados en emulsiones petróleo/agua mostraron que el QS es un agente coagulante/floculante que permite la separación del efluente en una fase acuosa clarificada y otra fase oleosa que sedimenta. En emulsiones estables donde se agrega un agente tensioactivo de carácter aniónico (SDS), el fenómeno de clarificación se ve favorecido debido a la neutralización de las cargas negativas del SDS que interaccionan con las positivas del QS, provocando la precipitación del floculo oleoso.

El proceso de coagulación y floculación con posterior precipitado se monitoreó mediante la %TR, registros fotográficos, DQO, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz

y potencial zeta. Se observó que un exceso de QS genera un precipitado oleoso, pero con una menor clarificación debido a la re-estabilización de la emulsión por exceso de cargas positivas del biopolímero. Se aplicó una metodología de superficie de respuesta para predecir la turbidez residual (%TR) a partir de los dos factores más importantes que son la dosis de QS y concentración de SDS.

La obtención de la ecuación de ajuste del modelo (Ecuación 2) permitió obtener las condiciones operativas para encontrar la condición óptima de clarificación (mínimo de %TR=7 para concentración de SDS = 0,984 g/L y QS= 0,832g/L). Es importante recalcar que la clarificación de la fase acuosa se logra en tiempos relativamente cortos de contacto de QS con el efluente; al cabo de 3 horas se logra un %TR bajo, permitiendo que la fase acuosa cumpla con los requerimientos para el vertido en los cuerpos de agua. Asimismo, debe destacarse que el quitosano es un biopolímero compatible con el medio ambiente y proviene de subproductos residuales de la industria pesquera Argentina, por lo tanto su uso resulta en una alternativa sustentable.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las contribuciones recibidas del CONICET, CIC-PBA, Universidad Nacional de La Plata, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT)- ARGENTINA.

REFERENCIAS

- [1] S. Bratskaya, V. Avramenko, S. Schwarz, I. Philippova. *Physicochemical and Engineering Aspects*. **2006**, 275, 168-176.
- [2] M. Emelko, T. Brown. *Chemical Water and Wastewater Treatment*. **2004**, 8,183- 189.
- [3] H. K. No, S. P. Meyers. *Reviews of environmental contamination and toxicology*. **2000**, 163, 1–27.
- [4] J. Lizardi-Mendoza, W.M. Argüelles-Monal, F.M.Goycoolea-Valencia. *Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan*, in: S.Bautista-Baños, G.Romanazzi, A.Jiménez-Aparicio (Eds), *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commoditie*, Academic Press, **2016**, pp 3-3.
- [5] R. Yang, H. Li, M. Huang, H. Yang a L. Aimin. *Water research*. **2016**, 95, 59–89.
- [6] S. Zhang, T. Lü, D. Qi, H. Zhao. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2017**, 38, 1049–1054.
- [7] M. M. Singer, R.S. Tjeerdema. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, **1993**, 95–149.
- [8] H. Chapman, K. Purnell, R. J. Law, M. F. Kirby. *Marine Pollution Bulletin*. **2007**, 54, 827–838.

- [9] L.G. Pan, M. C. Tomás, M. C. Añón. *Journal of Surfactants and Detergents*. **2002**, 5, 135–143.
- [10] K. Hayashi. *Analytical biochemistry*. **1975**, 67, 503–506.
- [11] G. Box, E. P. Draper. *Empirical model-building and response surfaces*. Wiley, New York, **1987**.
- [12] Autoridad del Agua. Resolución N° 336/2003 [online]. **2003**
<http://www.ada.gba.gov.ar/normativa/RESOLUCIONES/RESOL336-2003.pdf>
- [13] A. Pinotti, A. Bevilacqua, N. Zaritzky. *Journal of Surfactants and Detergents*. **2001**, 4, 57–63.
- [14] M. S. Rodríguez, L.A. Albertengo, E. Agulló. *Carbohydrate Polymers*. **2002**, 48, 271–276.



**FORMULACIONES POLIURETÁNICAS UTILIZADAS COMO
INHIBICIÓN Y PROPULSANTE COMPUESTO EN VECTORES:
CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LA CINÉTICA DE
CURADO (“POT-LIFE”) POR DISTINTAS CARGAS**

Pablo Ross^{1,2}, Javier A. Bocchio^{1,2}, Guillermo Sevilla¹ y Javier C. Quagliano^{1,2*}

¹ Escuela Superior Técnica (EST), Facultad de Ingeniería del Ejército, Un. Nac. de la Defensa, CABA.

² Dto. de Química Aplicada, Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF) Villa Martelli, Buenos Aires.

*Autor Corresponsal: jquagliano@citedef.gob.ar

Recibido el 1° de marzo de 2017; Aprobado en versión final el 18 de agosto de 2017

Resumen: Se caracterizaron dos formulaciones poliuretánicas en cuanto a sus propiedades térmicas, mecánicas y de adhesión. Estas son utilizadas como propulsante cuando la carga es una sal oxidante y como inhibición cuando la carga es un óxido mineral. Tanto la composición del propulsante como la de la inhibición están basadas en una matriz de polímero, polibutadieno hidroxiterminal (PBHT), curado con un isocianato (generalmente tolueno diisocianato, TDI o isoforona diisocianato, IPDI). Se determinó que la fractura es adhesiva respecto del sustrato propulsante. Se estudió el efecto de distintas cargas minerales sobre la cinética de curado de la inhibición. Con Negro de Humo se encontró que el tiempo de curado (“potlife”) disminuyó, mientras que con Litopón se mantuvo constante el “potlife” respecto de la inhibición base (con TiO₂). Otros aditivos como tris-(2-metil aziridinil)-óxido de fosfina (MAPO) y una arcilla modificada pueden ser utilizados para controlar el tiempo de curado.

Abstract: Polyurethane formulations were characterized in terms of its thermal, mechanical and adhesion properties. These formulations are used as propellants when the filler is an oxidant salt and as liner when the filler is a mineral oxide. Both the propellant composition and inhibition composition are based on a polymer matrix (hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB) cured with an isocyanate (generally toluene diisocyanate, TDI or isophorone diisocyanate, IPDI). The fracture was determined to be adhesive relative to the propellant substrate. The effect of different mineral fillers on the curing kinetics of liner was also studied. With Carbon Black as filler, pot life was reduced, while with Lithopone there was no difference respect to liner with TiO₂. Other additives such as bonding agent tris-2-methyl aziridinyl phosphine oxide (MAPO) and nanoclay can be utilized to control time for curing.

Palabras Clave: Adhesión, inhibición, propulsante, PBHT, cargas minerales

Keywords: Adhesion, liner, propellant, HTPB, mineral fillers

1. Introducción

Las formulaciones de propulsante compuesto están basadas de una carga de oxidante en una matriz de un elastómero y se utilizan para impulsar cohetes y misiles (los llamados “vectores”) [1]. La formulación de inhibición (o “inhibición”) contienen un óxido mineral termorresistente como carga en la matriz elastomérica, que protege de las altas temperaturas existentes en un vector en vuelo. El polímero de elección a nivel mundial desde la década de 1970, dadas sus excelentes prestaciones térmicas y mecánicas, es el polibutadieno hidroxiterminal (PBHT). El estudio de las propiedades de estas formulaciones es muy importante dado que éstas determinan su comportamiento cuando son utilizadas y también durante su almacenamiento [2]. En la manufactura de tubos motor cohete para vectores primeramente se aplica una protección térmica. Luego se aplica una capa de inhibición, para lo cual se dispone de un tiempo limitado antes que la misma cure o endurezca (intervalo conocido como “potlife”). Finalmente, el proceso de fabricación del tubo motor cohete termina con el colado del propulsante. Las cargas minerales en la inhibición tienen el fin principal de lograr resistencia a las altas temperaturas de los gases emitidos cuando el propulsante se está quemando (mayores a 2000°C). La unión entre el propulsante y la inhibición debe ser suficientemente fuerte y estable, de modo de resistir tensiones de diversos tipos, sea esfuerzos tangenciales como cizallas o desgarros, así como esfuerzos de tracción y compresión. Inhomogeneidades o defectos en la unión pueden generar un colado de la llama del vector en vuelo y producir fallas catastróficas [3]. La unión propulsante-inhibición ha sido convenientemente estudiada en la bibliografía específica. Sandén y Wingborg [4] señalaron que con una buena preparación de la superficie y una apropiada selección de agentes promotores de la adhesión es posible lograr una unión cohesiva con la inhibición. Otros autores estudiaron el efecto de cambios en las formulaciones de inhibición [5, 6, 7, 8]. Grythe y Hansen [9] observaron que la difusión de plastificantes e isocianatos afecta la adhesión entre la inhibición y la protección térmica, dependiendo del contenido de relleno mineral. Gercel y colaboradores [10] estudiaron el uso de dos promotores de adhesión del tipo aziridina. Utilizaron un agente de unión muy conocido para inhibiciones y propulsantes es el tris-(2-metil aziridinil)-óxido de fosfina, o “MAPO”. Concentraciones de 1 a 2,5% demostraron ser suficientes a los efectos de una buena adhesión. En otro estudio de adhesión, se encontró que la ruptura era cohesiva con el propulsante, indicando que las fuerzas que mantienen unido al propulsante son las que limitan la estabilidad de la interfase [11]. En consecuencia, todo componente que hace al propulsante mecánicamente más débil irá en contra de la estabilidad de la estructura y de la fuerza de la unión inhibición-propulsante. La adhesión del propulsante a la inhibición es una etapa crítica en la manufactura de tubos motor cohete. Se ha estudiado el efecto de la relación de

grupos isocianato a hidroxilo sobre la adhesión en la interfase propulsante-inhibición [7,8] y de la inhibición con distintos sustratos [4]. Chen y colaboradores [12] reportaron que el uso de MAPO a una concentración de 3% fue óptima para mejorar la adhesión de la inhibición al propulsante. El efecto de modificar las cargas minerales en composiciones de inhibiciones sobre las propiedades térmicas y mecánicas también fue estudiado [13, 14]. En nuestro grupo de trabajo estudiamos el efecto de modificar el sistema inhibición PBHT/TDI con dióxido de titanio utilizando dos entrecruzadores diferentes [15]; así como con distintas cargas minerales, encontrándose las mejores propiedades térmicas y mecánicas con Negro de Humo y con una nanoarcilla [16]. Las cargas no deben alterar las propiedades mecánicas y térmicas finales de la inhibición, ni reducir el “potlife”, de modo que pueda ser aplicada sobre la protección térmica. Las propiedades de degradación térmica de este tipo de materiales elastoméricos del tipo poliuretano ha sido estudiada en detalle [17]. La descomposición del propulsante se observa a temperatura de 400°C [18], mientras que la de la inhibición se produce en dos etapas: a 370 y 450-500°C [19].

En esta contribución caracterizamos las propiedades mecánicas, térmicas y de adhesión de formulaciones de propulsante compuesto y de inhibición. El efecto del agregado de un agente de unión del tipo aziridina (MAPO) y de una arcilla modificada sobre el “potlife” fue ensayado. Asimismo se estudió el efecto sobre el mismo parámetro de reemplazar la carga mineral normalmente usada en la inhibición (TiO_2) por ZrO_2 , ZnO , $\text{BaSO}_4\text{-ZnS}$ (Litopón), CaCO_3 y Negro de Humo.

2. Materiales y Métodos

La formulación del propulsante está compuesta por perclorato de amonio (grado comercial), polibutadieno hidroxil-terminal (PBHT de origen chino), tolueno diisocianato (TDI) para curado rápido o isoforona diisocianato (IPDI) para curado lento, azelato de dioctilo como plastificante y dibutil laureato de estaño (DBTL) como catalizador. La formulación de la inhibición normalmente utilizada (llamada “formulación base”) está constituida por PBHT, una carga mineral de dióxido de titanio (20% p/p), monoricinoleato de glicerilo como entrecruzante y curada con TDI o IPDI. La relación de isocianato a hidroxilo ($\text{R}=\text{NCO}/\text{OH}$) se mantuvo en 1. Para preparar la inhibición, se incorporó la carga mineral (20% p/p) en el PBHT agitando por una hora bajo vacío de al menos 4 mm de Hg a temperatura ambiente. Se usó un agitador con paletas semicirculares (5 cm de diámetro) a 200 rpm. A continuación se curó con el isocianato utilizado (TDI o IPDI), agregándolo junto con el catalizador DBTL y continuando la agitación por otros 10 minutos en las mismas condiciones. Para el estudio de adhesión se utilizó MAPO (Pfaltz and Bauer, N.Y., Estados Unidos). Por otro lado, la arcilla modificada (exfoliada por el

modificador orgánico, convirtiéndose en una nanoarcilla) utilizada se obtuvo en nuestro laboratorio. Para ello se agregaron 5 g de bromuro de trimetil-metil ferrocenil amonio (TMMFA) a 50 g de bentonita disuelta en 500 ml de agua. Se utilizó una bentonita tipo "F" (para fundición) provista por la empresa Minarmco S.A., Buenos Aires. Se calentó por 2 horas a 80°C, se filtró, lavó hasta reacción negativa de bromuro y se secó en estufa a 80-100°C por 24 horas. Luego fue molida con un molino de bolas y se tamizó. Se utilizó la fracción de 44 micrones.

Se prepararon probetas para medición de las propiedades mecánicas (norma ASTM D412), luego de 7 días de curado a temperatura ambiente. Las curvas de tensión-elongación se obtuvieron de probetas obtenidas en la División de Propulsantes Compuestos del Citedef, en una máquina de tracción universal marca "Instron" modelo 3300. La dureza se midió en unidades Shore A con un penetrómetro marca "Digimess" modelo HT-6510A. Respecto de las propiedades de adhesión inhibición-propulsante, se utilizó una máquina de tracción sobre una probeta de propulsante con una capa de inhibición curada sobre ella, de modo de separar la capa en un ángulo de 180°, a temperatura ambiente y a una velocidad de 10 mm/min. Las curvas de viscosidad se obtuvieron con un viscosímetro Brookfield modelo VF con una velocidad de 4 rpm sobre muestras termostalizadas en un baño a 20°C. Para las mediciones térmicas se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) marca TA modelo Q20, corridas a 20°C/min en atmósfera inerte de Nitrógeno en cápsulas de aluminio.

3. Resultados y discusiones

Propulsante:

Propiedades mecánicas:

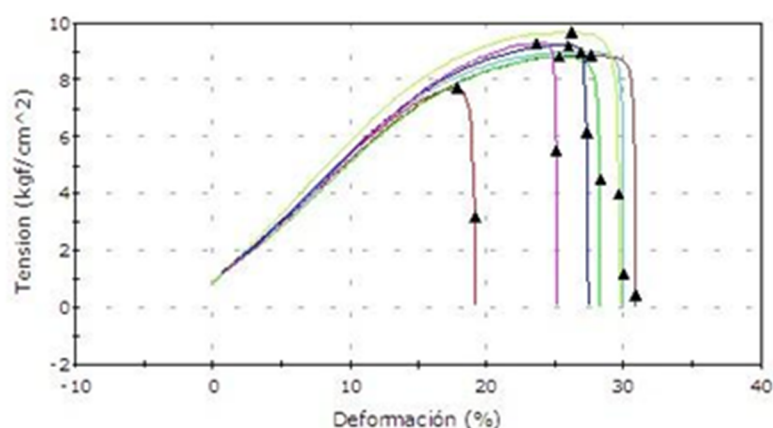


Figura 1: Curvas de tensión de ruptura-elongación obtenidas para probetas de propulsante compuesto (7 repeticiones).

Respecto de las propiedades mecánicas, la máxima tracción que resistieron las probetas de propulsante ensayadas fue de cerca de 10 kg/cm^2 , con una elongación máxima del 30% respecto de la longitud original, como se ve en la Figura 1.

Por otro lado, la inhibición, dada su naturaleza elastomérica, tiene una elongación a ruptura que como mínimo es 10 veces mayor (300% en promedio) que la de la formulación propulsante. Esta diferencia de elasticidad es necesaria a los efectos de conferir la mencionada resistencia a impactos, amortiguando o absorbiendo vibraciones durante el manipuleo, así como también a las altas aceleraciones que se generan cuando el cohete/misil se encuentra en operación.

Respecto de la dureza, el ensayo de dureza Shore A mostró un rango de valores de entre 60 y 80, típico de gomas basadas en polibutadieno.

Propiedades de adhesión:

Se obtuvo un valor para la adhesión (longitudinal a 90°) de 5 N/cm . Estos valores están dentro del mismo orden que los de la Bibliografía: Rodic [20] obtuvo valores de adhesión de entre 3,1 y $9,4 \text{ N/cm}$. Se determinó que la fractura es adhesiva respecto del sustrato propulsante, es decir que las uniones inhibición-propulsante son más fuertes que las que mantienen unidos al propulsante en sí mismo. Se ensayó aplicar una capa de isocianato al propulsante para que actúe como promotor de adhesión, obteniéndose mejor adhesión a la inhibición.

En la siguiente Figura se muestra la estructura química del MAPO:

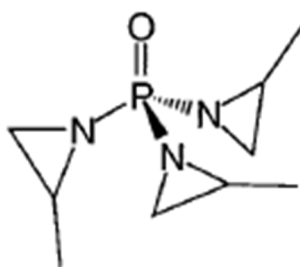


Figura 2: Estructura química del agente de unión tris-(2-metil aziridinil)-óxido de fosfina, o “MAPO”.

Los grupos aziridina tienen capacidad de combinación tanto con los componentes hidrofóbicos de la formulación propulsante como con los componentes hidrofílicos, actuando así como agente de unión.

Intercalación de la arcilla modificada orgánicamente en el PBHT

Para incorporarla al PBHT, se utilizó la fracción de tamaño menor a 44 micrones.

Se agregó al 2,5% la arcilla modificada orgánicamente con TMMFA al PBHT y se mezcló a alta velocidad (1500 rpm) por 15 minutos para intercalar el polímero PBHT entre las láminas de arcilla. Luego se agregó el curador IPDI (8%) y se midió la curva de viscosidad.

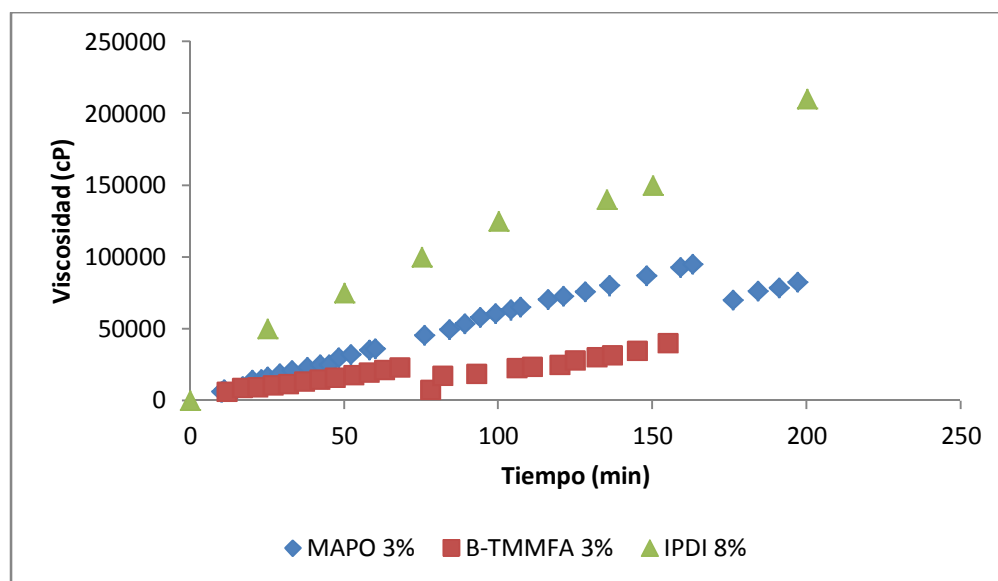


Figura 3: Curva de viscosidad de Formulación de Inhibición con bentonita (B + TMMFA) a 3 % p/p (partes por cien de PBHT) y comparada con la de la inhibición con el agente de unión MAPO.

La disminución de la viscosidad a alrededor de 75 minutos de medición en la curva con arcilla modificada se debe al cambio de los husillos del viscosímetro. Los agentes de unión mejoran la adhesión del ligante hidrofóbico PBHT con la carga mineral oxidante hidrofílica del perclorato de amonio. Asimismo se investigó el efecto de un agente de unión de tipo aziridina (MAPO) sobre la viscosidad de una formulación de inhibición preparada al 3% de este agente. Se verificó que hubo una reducción significativa respecto de la viscosidad obtenida con la formulación base. Con la arcilla modificada fue aún mayor la reducción.

Propiedades térmicas:

En la Figura 4 se observa el termograma obtenido que muestra la descomposición del propulsante a partir de temperaturas de 400°C:

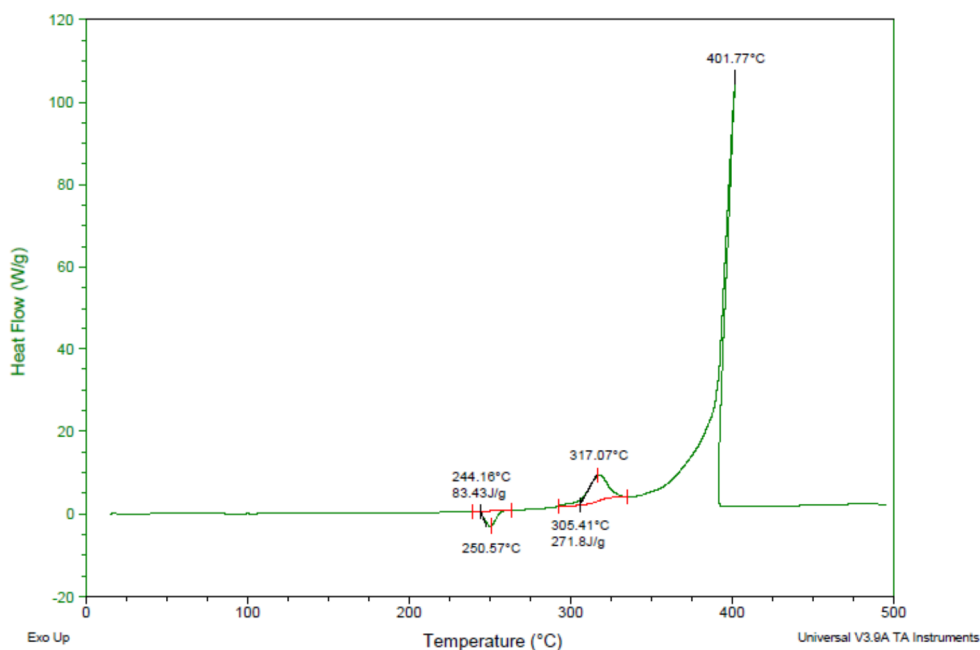


Figura 4: Termograma de una muestra de propulsante compuesto

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las características del propulsante y de la inhibición:

Tabla 1: Propiedades mecánicas y térmicas del propulsante compuesto e inhibición utilizadas

Propiedad	Propulsante	Inhibición
Dureza Shore A (unidades Shore A)	60 a 80	25-60
Tensión de ruptura (kg/cm^2)	10	1
Elongación a la ruptura (%)	30	300 a 1000
Temperatura de descomposición ($^{\circ}\text{C}$)	400	370-500
Adhesión Inhibición-Propulsante (N/cm)	5	

Inhibición

Curvas de viscosidad (tiempo de curado):

En la Figura 5 se observan las curvas obtenidas con las diferentes cargas minerales. Se observó que el Litopón presentó un comportamiento similar que el de la formulación base con TiO_2 , mientras que el en el caso del Negro de Humo aumentó la viscosidad más rápidamente, llevando esto a que se reduzca el “potlife”. Con Litopón no hubo variación respecto de la formulación base. Por otro lado el ZnO mostró una cinética de curado intermedia.

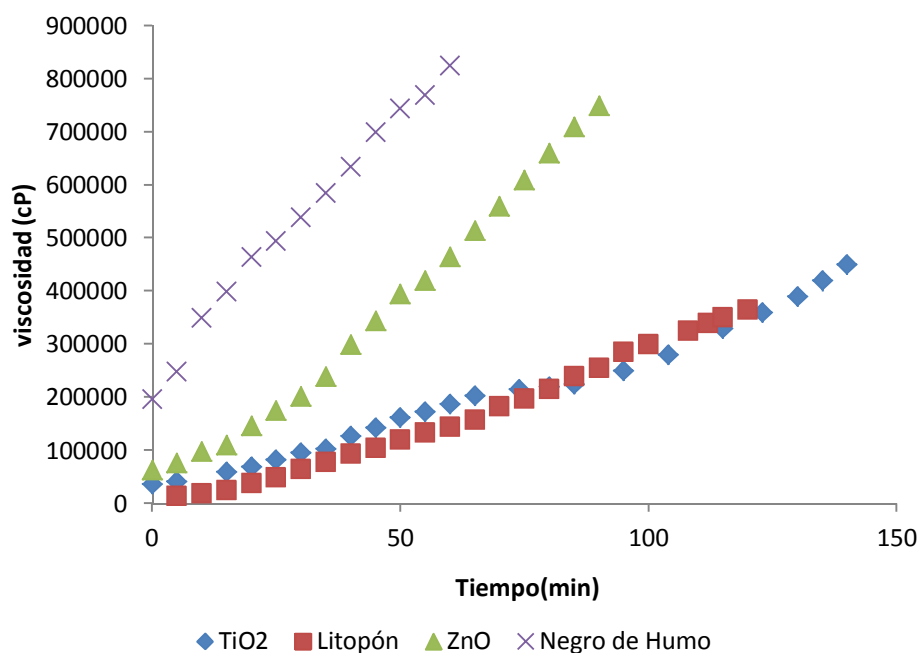


Figura 5: Curvas de viscosidad para la Formulación base a TiO_2 y con otras tres cargas minerales (Litopón, Óxido de cinc y Negro de Humo).

El aumento significativo del tiempo de curado (“potlife”) hace que la formulación no sea útil, ya que no da suficiente tiempo para aplicarla en los tubos motor cohete. Dado que con ZnO el tiempo de curado fue intermedio entre las formulaciones con Negro de Humo y la formulación base, éste sería una carga mineral que podría regular el tiempo de curado (por ejemplo, para el caso de ser aplicada la inhibición por aspersión).

4. Conclusiones

Se pudo caracterizar el comportamiento mecánico del propulsante compuesto utilizado en vectores, así como la adhesión a la capa de inhibición. Se determinó que el Negro de Humo aumentó significativamente el tiempo de curado. El Litopón no alteró la viscosidad durante el curado (es decir, manteniendo el “potlife” respecto de la formulación actualmente en uso con TiO_2). Se determinó que el MAPO y la nanoarcilla pueden utilizarse para reducir el tiempo de curado dentro de un rango amplio.

Estos trabajos contribuyen a conocer mejor las interacciones químicas y la estabilidad mecánica del sistema propulsante-inhibición, teniendo en consideración la importancia de garantizar ausencia de defectos para un buen desempeño de los vectores en los que se utiliza. En base a estos resultados, se planean futuros trabajos orientados a verificar el efecto de los aditivos

minerales y agente de unión MAPO sobre la adhesión y sobre las propiedades térmicas y mecánicas de las inhibiciones.

Referencias

- [1] A. Davenas. *Technologie des propergolssolides*. Masson. (1989)
- [2] N. Wingborg. Improving the mechanical properties of composite rocket propellants. Stockholm, Sweden. Tesis AKADEMISK AVHANDLING, Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, (2004).
- [3] W. Dick y M. Health. Advanced Simulation of Solid Propellant Rockets from First Principles 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Arizona (2005).
- [4] R. Sandén y N. Wingborg. Bonding a HTPB Liner to Modern Rocket Case Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 37, 167-171 (1989).
- [5] E. S. Kim, H. S. Kim, S. H. Jung, y J. S. Yoon. Adhesion properties and thermal degradation of silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (5), 2782-2787. (2007).
- [6] S. S. Yang, Q. Pan, W. F. Pi, A. J. Shi, C. Zhang, N. Yaoy y J. G. Wang. Effect of the Curing State of the Liner on the Adhesion Properties of the Liner and Propellant. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 3, 22 (2010).
- [7] S. B. Haska, E. Bayramli, F. Pekel y S. Özkar. Mechanical properties of HTPB-IPDI-based elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(12), 2347-2354 (1997).
- [8] S. B. Haska, E. Bayramli, F. Pekel y S. Özkar. Adhesion of an HTPB-IPDI-based liner elastomer to composite matrix and metal case. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(12), 2355-2362 (1997).
- [9] K. F. Grythe y F. K. Hansen. Diffusion rates and the role of diffusion in solid propellant rocket motor adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(3), 1529-1538 (2007).
- [10] B. O. Gerçel, D. O. Üner, F. Pekel y S. Özkar. Improved adhesive properties and bonding performance of HTPB based polyurethane elastomer by using aziridine-type bond promoter. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(5), 806-814. (2001).
- [11] V. Rodić. Case Bonded System for Composite Solid Propellants. *Scientific Technical Review*, Vol. LVII, No. 3-4 (2007).
- [12] G. H. Chen, J. Tian, C. Liu, D. Li, X. H. Lu, "Analysis on the Bonding Property of the Propellant and Liner", *Advanced Materials Research*, 912-914, 44-47, (2014).
- [13] S. D. Kakade, S. B. Navale, U. B. Kadarn y M. Gupta. Effect of fillers and fire retardant compounds on hydroxyl-terminated polybutadiene based insulators. *Defence Science Journal*, 51(2), 133 (2001).

- [14] S. Benli, U. Yilmazer, F. Pekel, y S. Özkar. Effect of fillers on thermal and mechanical properties of polyurethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(7), 1057-1065 (1998).
- [15] P. Ross, G. Sevilla y J. Quagliano. Effect of chain extender on the mechanical and thermal resistance properties of polyurethane liners for composite propellants. *Polyurethanes*, 1(1) 1-9 (2016).
- [16] P. Ross, G. Escobar, G. Sevilla y J. Quagliano. Micro and nanocomposites of polybutadienebased polyurethane liners with mineral fillers and nanoclay: thermal and mechanical properties. *Open Chem.*, 15: 1–7 (2017).
- [17] I. Navarro-Baena, M. P. Arrieta, A. Mujica-Garcia, V. Sessini, D. Lopez, J. M. Kenny y L. Peponi. Thermal Degradation Effects on Polyurethanes and Their Nanocomposites. In *Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials* (pp. 165-189). John Wiley & Sons, Inc.. (2015).
- [18]. V. Zarko y A. Gromov. *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Application*. Elsevier Inc., 374 pág. (2016).
- [19]. C. Prisacariu. *Polyurethane Elastomers. From Morphology to [42] Mechanical Aspects*, Springer-Verlag/Wien, Austria, 2011.
- [20]. V. Rodic. Case bonded system for composite rocket propellants. *Scientific Technical Review*, Vol I, VII, No.3-4, 77-82 (2007).



THEORETICAL MODELLING OF CHIRAL MODIFIER/SUBSTRATE INTERACTION FOR ENANTIOSELECTIVE HYDROGENATION OF p-ISOBUTYLACETOPHENONE

Francisco Recupero¹, Mónica L. Casella¹, José F. Ruggera^{1,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) (UNLP, CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.

*jfruggera@quimica.unlp.edu.ar

Recibido el 1° de marzo de 2017; aprobado en forma final el 14 de noviembre de 2017

Resumen

Se estudió a nivel DFT la interacción entre el modificador quiral y el sustrato para la reacción de hidrogenación enantioselectiva del tipo de Orito. Se realizó el modelado molecular a nivel DFT para estudiar la interacción entre el (R)-(-)-1-aminoindano y (S)-(+)-1-aminoindano como modificadores quirales y la p-isobutilacetofenona (intermediario en la síntesis del ibuprofeno). A partir de los cálculos teóricos e implementando un análisis de interacciones no covalentes, se demostró que la interacción responsable de la formación del complejo entre el modificador quiral y el sustrato es un enlace tipo puente de hidrógeno. Teniendo en cuenta las energías libres para la formación de cada complejo se calculó de forma teórica los excesos enantioméricos utilizando cada modificador quiral, encontrándose un exceso de alrededor del 30% del enantiómero R del producto cuando se utiliza el (R)-(-)-1-aminoindano, mientras que el exceso sería 30% pero para el enantiómero S del producto cuando se utiliza como modificador el (S)-(+)-1-aminoindano.

Abstract

DFT level calculations were carried out to study the interaction between chiral modifier and substrate for Orito type enantioselective hydrogenation. Molecular modelling on a DFT level was developed to study the interaction between (R)-(-)-1-aminoindane and (S)-(+)-1-aminoindane as chiral modifiers and p-isobutylacetophenone (intermediary the synthesis of Ibuprofen). Judging from theoretical calculations and implementing a non-covalent interaction analysis, it was shown that the interaction responsible for the formation of a complex between chiral modifier and substrate is a hydrogen bond. Taking into account the free energies of formation for each complex, a theoretical calculation was performed for the enantiomeric excess obtained from either chiral modifier, finding an excess of about 30% of the R enantiomer product when using (R)-(-)-1-aminoindane, while the excess would be of 30% for the S enantiomer product if the modifier is (S)-(+)-1-aminoindane.

Palabras Clave: Modelado molecular, DFT, enantioselectividad, hidrogenación

Keywords: Molecular DFT, enantioselectivity, hydrogenation

1. Introduction

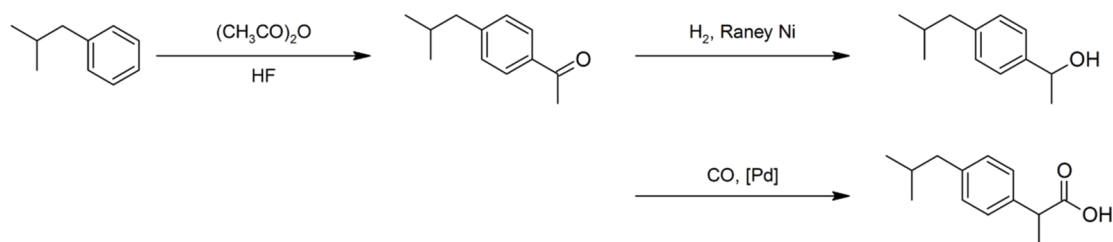
Using chiral modifiers that adsorb on metallic surfaces has proven to be one of the most effective ways to transfer chirality using heterogeneous catalysts. From a synthetic point of view there are nowadays only three systems of chirally modified metallic catalyst that lead to enantiomeric excess of over 90%. These are the Ni-tartaric acid for hydrogenation of β -ketoesters [1], Pt catalysts modified with alkaloids of the cinchona family for hydrogenation of α -ketoesters [2] and Pd based systems using the aforementioned modifiers, which are highly efficient in hydrogenation of α,β -unsaturated acids [3].

The system constituted by Pt supported over a material of great specific area, such as SiO_2 or Al_2O_3 , modified by cinchona alkaloids, has been one of the most extensively studied. This catalytic system was discovered in the late 70's by Orito et al [4]. Despite the fact that there has been much progress regarding the comprehension of the reaction mechanism, it has not been elucidated up to date.

With regards to the structure of those chiral modifiers belonging to the cinchona family, three crucial factors seem to be responsible for the enantiomer differentiation. These structural factors, which occur in all of the modifiers, can be referred to as: an anchoring group, a group containing a basic nitrogen near the stereogenic center, and the chiral center [5].

Based on the knowledge of the structural requirements that are needed in order to obtain desirable results in enantioselective hydrogenation reactions of α -unsaturated ketones, and with the intention of designing or finding an efficient catalyst for this kind of reactions, the behavior of two chiral modifiers was studied. Such molecules are: (R)-(-)-1-aminoindane and (S)-(+)-1-aminoindane. In order to understand the enantiodifferentiation process and to find a model mechanism, substrate-modifier interaction was studied, using the previously mentioned modifiers.

This paper presents the results of studying the interaction between the molecules of the previously stated modifiers and p-isobutylacetophenone. The latter compound was chosen given that it is one of the intermediaries in the Ibuprofen® synthesis reaction. The Ibuprofen® molecule has a chiral center and therefore two enantiomers of it exist. The synthesis improved by **BHC Company** consists of only three steps. This scheme has been granted the "Presidential Green Chemistry Challenge Greener Synthetic Pathways" award in 1997[6].



Scheme 1: synthesis of Ibuprofen ® improved by BHC

The second step, as show in **Scheme 1**, the alcohol formation, is crucial given that it may lead to obtain an excess of the desired enantiomer or to the racemic mixture of both alcohols.

2. Molecular modelling and theoretical calculations

For each modifier, (S)-(+)-1-aminoindane and (R)-(-)-1-aminoindane, both possible transition states were studied: those corresponding to pro-(R) and pro-(S) conformations, respectively, without explicitly considering the metallic surface in the calculations. Different initial geometries were considered for each system, and optimization was performed by carrying out DFT calculations in three steps. The first optimization was run using a BP functional and a basis functions set of TZV(d) quality: the resulting geometries were further optimized with a TZV(2d) basis; and finally, vibrational frequencies were calculated so as to obtain thermodynamic parameters at 273 K using a TZV(2d) basis set of functions and a B3LYP functional. All calculations were performed by ORCA [7]. Bonding free energies (ΔG_B), were calculated as the difference between the energy of the complexes and that of the isolated molecules separated by an infinite distance, as show the **Equation 1**

$$\Delta G_B = G_{\text{complex}} - (G_{\text{modifier}} + G_{\text{substrate}}) \quad (1)$$

The theoretical enantiomeric excesses (ee_{calc}) were obtained from the relative abundance of pro-(R) and pro-(S) complexes at 298,15 K. For the relative abundance of each complex a Maxwell-Boltzmann statistical distribution was assumed, **Equation 2:**

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (2)$$

In order to visualize the possible formation of hydrogen bonds responsible for the interaction between chiral modifier and substrate, the non-covalent interactions (NCI) technique was implemented [8]. The NCI analysis technique is based on the study of electronic densities and

their gradient in regions of low electronic densities and small reduced gradients. Those zones

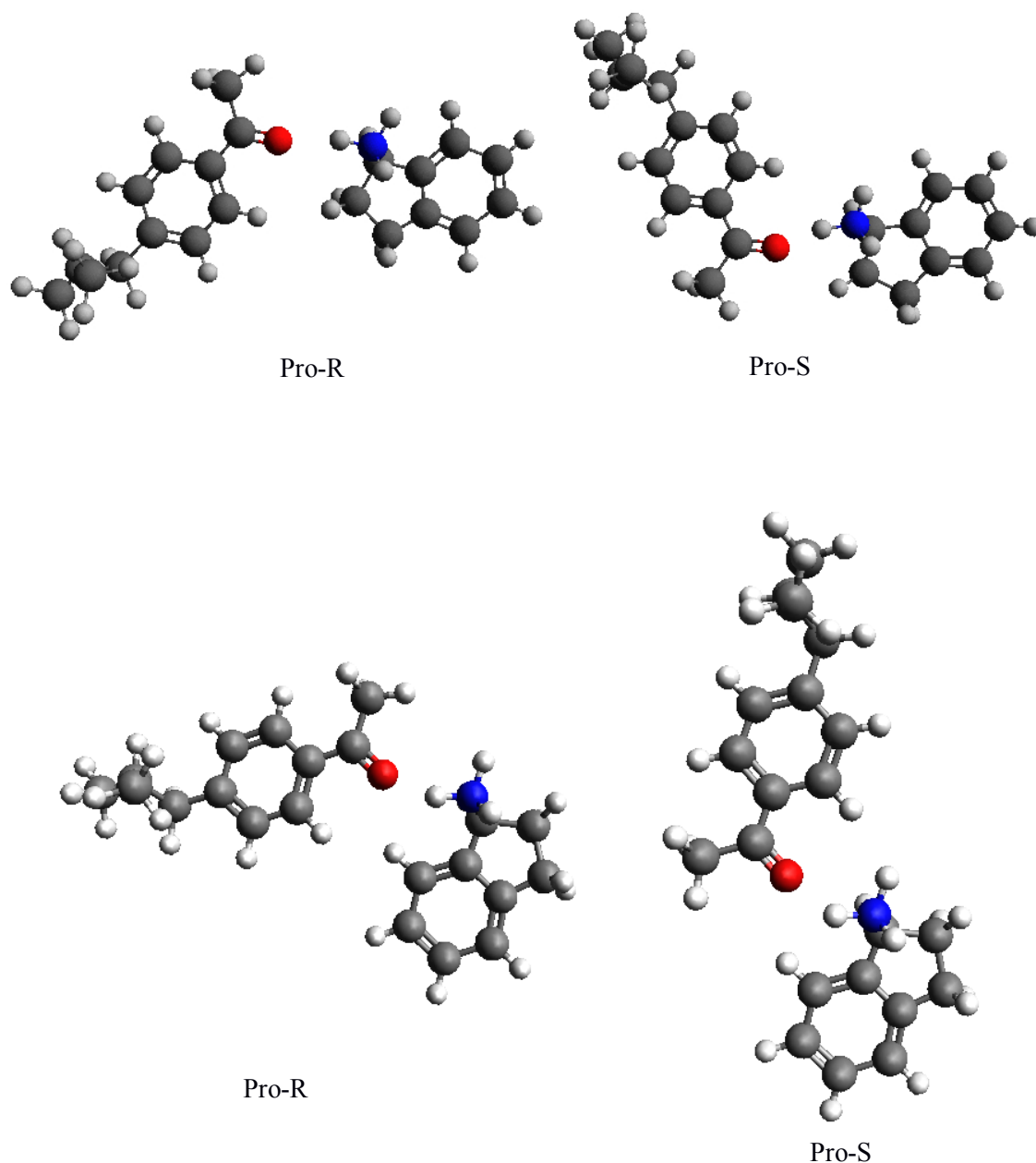


Figure 1: optimized geometries for (R)-(-)-1-aminoindane and (S)-(+)-1-aminoindane complex

where the reduced gradient $s(\rho)$ is close to zero are characteristic of non-covalent interactions. To visualize this in a molecule, level surfaces were plotted and colored taking into account the sign of the second eigenvalue of the Hessian matrix, λ_2 (second derivative of the electronic density with respect to the nuclear coordinates). The blue zones of the isosurface correspond to positive λ_2 values, and represent regions in space where repulsive interactions are present. The red zones, which correspond to negative λ_2 values, allow the identification of regions where attractive non-covalent interactions, such as hydrogen bonds, exist. The green surfaces are zones

where the value of λ_2 is close to zero, and represent regions of weak, delocalized interactions [8-10]. From the electronic density and its gradients obtained with ORCA software, NCI analysis was performed using GABEDIT package. All molecular graphics of NCI analysis were realized using GABEDIT [11,12].

3. Results and discussion

Figure 1 shows the optimized geometries of the possible pro-R and pro-S transition states for each modifier (S)-(+)-1-aminoindane and (R)-(-)-1-aminoindane.

Table 1 summarizes the values of bond length between the oxygen atom in the substrate and hydrogen in the chiral modifier's protonated amine group, and bond angles between substrate oxygen, modifier hydrogen and nitrogen, for all complexes under study.

Table 1: Geometrical parameters of hydrogen bonding of the studied complexes

Complex		Bond length (Å)	Bond angle (°)
<i>R</i> -(-)-aminoindane	Pro-R	1.56	166.14
	Pro-S	1.55	171.76
<i>S</i> -(+)-aminoindane	Pro-R	1.55	171.86
	Pro-S	1.55	166.13

As shown in Table 1, the calculated bond lengths between hydrogen and oxygen atoms presented a value of 1.55 Å for all complexes, except for pro-R *R*-(-)-aminoindane, for which a value of 1.56 Å was obtained. With regards to the calculated bond angles, it can be seen that for the studied complexes, these range between 166° and 172°. According to a classification proposed by Jeffrey [13] these parameters are in agreement with a moderate to strong hydrogen bond.

In Figure 2, the reduced gradient of the electronic density as a function of density multiplied by the sign of the second Hessian eigenvalue is plotted for the complex formed between *R*-(-)-1-aminoindane and the substrate in pro-R conformation. The graphics from 2D NCI analysis for the other complexes are similar to this. These type of graphics allow us to distinguish between binding (negative λ_2) from non-binding (positive λ_2) interactions. A noteworthy peak can be identified in the negative λ_2 region, around $\rho = -0.068$ a.u., which is indicative of the presence of a hydrogen bond type interaction.

Figure 3 shows the most stable structures calculated for the complexes between *R*-(-)-1-aminoindane and *S*-(+)-1-aminoindane with the substrate, in both pro-R and pro-S conformations, together with the graphic for 3D NCI analysis. Just like Zenhacker et al. [14] a two colored isosurface is observed, which is typical of an intermolecular hydrogen bond.

The red level surface, which stands for a negative valued λ_2 , between the oxygen in the substrate and the hydrogen in the chiral modifier's protonated amine group, can be interpreted as a clear evidence of the presence of this. On the other hand, the blue zones, where λ_2 has a positive sign, that are observed in the center of the modifier's two rings, as well as in the substrate molecule's ring, correspond to repulsive interactions, typical of the steric hindrance that arouses from cycle formation. The green level surface represents a zone in which the reduced gradient is close to zero. For both molecules it is observed between a hydrogen in the protonated amine group and another hydrogen bonded to a carbon in the aromatic ring. These regions of reduced gradient approximately null are characteristic of weak interactions of the van der Waals type. Parting from NCI analysis, either in 2D or 3D, it is possible to demonstrate the formation of an intermolecular hydrogen bond.

The percentage of each possible product was calculated from the output energies of the systems under study, by means of the Boltzmann equation. Afterwards, with the obtained percentages for each isomer, enantiomeric excess was calculated using the following equation:

$$ee\% = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100 \quad (3)$$

In Table 2 the binding energies for each of complex, as well as the resulting enantiomeric excess are listed.

Table 2: energies and ee_{calc}

MODIFIER	BINDING ENERGY (kJ/mol)		%ee (calc)
	pro- <i>R</i>	pro- <i>S</i>	
<i>R</i> -(-)-aminoindano	-48,05	-46,16	33,85 (R)
<i>S</i> -(+)-aminoindano	-46,07	-47,57	-29,29 (S)

In the first place, it can be seen that the binding free energy data can be associated to a moderately strong hydrogen bond, which according to Jeffrey's classification [13] varies between 16 and 63 kJ·mol⁻¹. This is in agreement with the geometric parameters found from this model for the hydrogen bond resulting from the optimized geometries presented in Table 1.

The binding energies for all of the possibly formed complexes enable us to calculate, using the Maxwell-Boltzmann distribution, the percentage of each complex. With each of these, ee_{calc} were theoretically calculated. In Table 2 it can be observed that the model predicts that with (R)-(-)-1-aminoindane as modifier an excess of about 30 % would be obtained for the (R) alcohol, while

using (S)-(+)-1-aminoindane as modifier would yield an excess of the same magnitude but of the (S) enantiomer of the corresponding alcohol.

4. Conclusions

With a simple model, in which the presence of the metallic surface was not explicitly considered for theoretical calculations, and with low computational cost, interaction between chiral modifier and substrate for enantioselective hydrogenation reactions of the Orito type can be described.

Both through geometric parameters, obtained from geometry optimization of the probable complexes, and through 2D and 3D NCI analysis, it is proven that the interaction between chiral modifier and substrate is a moderately intense hydrogen bond. Such interaction is responsible for the enantiodifferentiation mechanism in this type of reactions.

Enantiomeric excesses, calculated from the relative population of the different complexes, lead us to foresee that using (R)-(-)-1-aminoindane as chiral modifier would allow to obtain an excess of about 30 % for the (R) alcohol, while using (S)-(+)-1-aminoindane the most abundant product would be the (S) enantiomer of the alcohol, in a similar proportion.

Acknowledgements

The authors thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for grant PIP 0276 and the Universidad Nacional de La Plata (Proyec X700) for institutional support.

References

- [1] T. Osawa, T. Harada, O. Takayasu, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1513-1531.
- [2] D.Y. Murzin, P. Maki-Arvela, E. Toukoniitty, T. Salmi, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 47 (2005) 175-256.
- [3] Y. Nitta, J. Watanabe, T. Okuyama, T. Sugimura, *J. Catal.* 236 (2005) 164-167
- [4] Y. Orito, S. Imai, S. Niwa, *J. Chem. Soc. Jpn.* (1982) 137.
- [5] Blaser, H.-U., Jalett, H.P., Lottenbach, W., and Studer, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000): 12675-12682.
- [6] "Presidential Green Chemistry Challenge: 1997 Greener Synthetic Pathways Award". U.S. Environmental Protection Agency. Archivado desde el original el 28 de noviembre de 2015. Consultado el 18 de agosto de 2009.
- [7] F. Neese, *The ORCA program system*, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2 (2010) 73.
- [8] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498-6505.

- [9] J. Contreras-Garcia, W. T. Yang and E. R. Johnson, *J. Phys.Chem. A* 115 (2011) 12983-12990.
- [10] R. Chaudret, B. d. Courcy, J. Contreras-Garcia, E. Gloaguen, A. Zehnacker-Rentien, M. Mons and J. P. Piquemal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 9876-9891.
- [11] A.R. ALLOUCHE, Gabedit is a free Graphical User Interface for computational chemistry packages. It is available from <http://gabedit.sourceforge.net/>.
- [12] A.R. ALLOUCHE, Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry*, 32 (2011) 174-182
- [13] *An Introduction to Hydrogen Bonding* By George A. Jeffrey (University of Pittsburgh). Oxford University Press: New York and Oxford. 1997.
- [14] A. Bouchet, J. Klyne, G. Piani, O. Dopfer, A. Zehnacker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 25809-25821.



GRAIN BOUNDARIES IN DOPED-CERIA NANOFILMS USED AS ELECTROLYTES FOR IT-SOFC FUEL CELLS

Mario F. Bianchetti^a, Mojca Otonicar^b and Noemí E. Walsøe de Reca^{a,*}

^a DEINSO- CITEDEF, UNIDEF (MINDEF-CONICET) Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires, Argentina

^b Advanced Materials Dment., Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

* Autor Corresponsal: walsoe@citedef.gob.ar

Recibido el 1° de marzo de 2017; aprobado en forma final el 5 de marzo de 2018

Resumen

Las cerámicas de ceria (CeO_2), dopadas con Y_2O_3 (CYO) o con samaria Sm_2O_3 (CSO) son consideradas como materiales promisorios para electrolitos sólidos de celdas de combustible de tipo SOFC- Solid Oxide Fuel Cells, debido a su alta conductividad por iones oxígeno. Los requerimientos necesarios para electrolitos de las pilas de combustible son: estabilidad química, alta conductividad, condiciones adecuadas de sinterizado, alta densidad y ausencia de porosidad abierta. En este trabajo, se utilizó CeO_2 dopada con 10% molar de samaria, material ya estudiada en algunos aspectos por los autores, tratándose térmicamente por “fast-firing” durante un corto tiempo (3 min) a 850°C y a 1450°C para producir el sinterizado del material. En el DEINSO-CITEDEF se realiza una planificación completa de los efectos del “fast-firing” para comprender el comportamiento de estas cerámicas, estudiando: el crecimiento de grano; velocidad de sinterizado, cambios en las características de los bordes de grano, tamaño de cristalitas, densidad de poros, densificación e interacción de defectos. En este trabajo, se consideran especialmente, los efectos del “fast-firing” respecto de la estructura de los bordes de grano para contribuir a lograr electrolitos sólidos que exhiban mayor estabilidad y mejor calidad. La caracterización de las cerámicas fue realizada por técnicas de adsorción BET, DRX, SEM and HRTEM.

Abstract

Ceria (CeO_2) ceramics as doped with Y_2O_3 (CYO) or with Sm_2O_3 (CSO) are considered promising materials as electrolytes for SOFCs Solid Oxide Fuel Cells due to their high conductivity by oxygen ions. The necessary requirements for fuel cells electrolytes are chemical stability, high conductivity, convenient sintering conditions, high density and absence of open porosity. In this work, the already studied materials in some aspects by the authors: doped CeO_2 with molar 10% samaria, was thermally treated by fast-firing for a short time (3 min) at 850°C and at 1450°C to produce the material sintering.

A complete planning of the fast-firing effects to understand these ceramics defects behavior is performed at DEINSO-CITEDEF, studying: the grain growth, sintering velocity, changes in the grain boundaries, crystallites size measurements, pores density, densification and defects interaction. In this work, the fast-firing effect on grain boundaries structure is considered.

This study also contributes to synthesize solid electrolytes with higher chemical stability and improved quality. The ceramics characterization was performed by BET adsorption techniques, XRD, SEM and HRTEM.

Palabras clave: ceria dopada con samaria, sinterizado, “fast-firing”, bordes de grano asimétricos y simétricos.

Key-words: samaria doped ceria, sintering, “fast-firing”, asymmetric and symmetric grain boundaries.

1. Introduction

Fuel cells are considered as promising devices to generate clean energy by conversion of chemical energy into electric energy. Among them, the SOFC-solid oxide fuel cells which can be operated with pure H_2 but, exhibiting the advantage of working also with hydrocarbons because of their property of inner reforming. The actual commercial type SOFC fuel cells are the HT-SOFCs, operated at high temperature: HT= (800-1200 °C, to produce energy to be applied for rural zones or in areas far situated from urban centres. The disadvantages of HT-SOFCs come from their high operation temperature (T_{op}) which considerably damages the materials used to build them and by their requirement of noble elements for connectors. Consequently, important efforts are devoted to find new materials for the SOFCs electrolytes and electrodes enabling to decrease the T_{op} . The IT-SOFCs, functioning at an intermediate temperature range: IT = (550-700) °C, avoid the materials degradation caused by thermal cycling, enable the use of materials in nano-scale to build the cells, avoid fast diffusion in the interfaces allowing, at the same time, to reduce the cost of connection materials.

Ceria (CeO_2) ceramics as doped with Y_2O_3 (CYO) or with Sm_2O_3 (CSO) are considered as promising materials for SOFCs electrolytes due to their high conductivity by oxygen ions. Otherwise, if IT-SOFCs operate at a lower T_{op} , nanocrystalline CYO and CSO may be used to build the fuel cells with considerable advantages. In previous works, the authors studied the electrical properties of CYO and CSO as a function of grain size using EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) [1, 2]; the structure of grain boundaries was also studied. It was found a remarkable increase of the whole ionic conductivity (one magnitude order or more) in comparison with the intrinsic bulk conductivity of conventional microcrystalline ceramics. This fact has been attributed to a predominating conductivity by grain boundary [3]. CYO and CSO have been characterized by BET adsorption technique, XRD, SEM and TEM (HRTEM) considering how the nanofilms microstructure affects conductivity.

The necessary requirements for fuel cells electrolytes are: chemical stability, high conductivity, convenient sintering conditions, high density and absence of open porosity. These properties have been considered in ceria-ceramics as doped with molar 10% Y_2O_3 (CYO) or with molar 10% Sm_2O_3 (CSO). If ceria is doped with trivalent cations, oxygen vacancies are created which result necessary for the conduction process by oxygen ions. As already mentioned, it was found by the authors that the ionic conductivity in these ceramics increased in one order of magnitude or more [1, 2] in small grained or in nanocrystalline materials in comparison with the conductivity of the same materials with microcrystalline scale, being this fact attributed to the fast oxygen vacancies migration produced by a delocalized translating movement by large jumps (big hops) through the grain boundaries [3].

In this work the doped ceria (CSO) ceramic was thermally treated with a previous fast-firing (FF) for 3 min at 850 °C and at 1450 °C to sinterize them. Several FF effects were studied: grain boundaries growth, sintering rate, changes in grain boundary characteristics, crystallites size, pores density, films densifying and defects interaction. All these subjects are considered to be applied in diffusional models of nano-CSO and CYO in development at DEINSO. Particularly in this work, the thermal FF effect on the structural characteristics of grain boundaries (GB) of nanocrystalline CSO is studied. The final aim is the preparation of nano-solid electrolytes exhibiting a higher stability and improved quality. The characterization of CSO before and after FF was performed by: BET (Brunauer-Emmett-Teller isotherms) adsorption techniques to determine the specific area which is used to evaluate the crystallites size; by XRD to also determine the crystallites size using Scherrer equation; by Scanning Electron Microscopy (SEM) to observe the specimen surface and by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) to observe the grain boundaries characteristics.

2. Materials and Methods

Nano CSO (doped ceria with molar 10% samaria) specimens were prepared as described in [1, 2] departing from commercial (Nextech) powders. The powders purity resulted: 99.8% (in agreement with CSO manufacturers information). The specific area (in m^2/g) is determined by BET (Brunauer-Emmett-Teller isotherms) nitrogen adsorption techniques using an Autosorb-1 Quantachrom Equipment, DEINSO-CITEDEF.

Microstructure studies of ceramics surface were performed with a SEM-Philip 505, DEINSO-CITEDEF and films observation with a HRTEM, JEM-2100 (Jeol, Tokyo, Japan) the Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia.

The crystallite mean size was evaluated by XRD (using Scherrer equation) [4] in a Philips PW 3710 diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation.

The oxide nanoparticles were dispersed in ethanol being afterwards dried under controlled conditions. The FF was performed at 850 °C and at 1450 °C for: 3 min and with heating and cooling temperature: $200\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ for both treatments. The fast-firing (FF) is a conventional thermal method to densify the ceramics performed at high temperature. If FF is applied for a short time it is possible to avoid an important increase of grain growth during the process.

Sintering process, occurs when powders are packed together and heated at high temperature, approximately $2T_m/3$ (T_m : melting point) in which case, diffusion becomes significant, This definition is not completely certain for nanocrystals because several material properties change in the nanoscale, i.e. T_m is generally lower than for the same material but microcrystalline..

The lattice parameter was evaluated by Rietveld analysis [4]. BET (Brunauer-Emmett-Teller isotherms) N₂ adsorption technique, with an Autosorb-1 Quantachrom Equipment (DEINSO-CITEDEF), enables to determine the particle size using the classical BET approach [5], surface observation of CSO were performed with Scanning Electronic Microscopy (SEM) using a Philip 505 SEM equipment (DEINSO-CITEDEF) and structure of materials was observed by High Resolution Electron Microscopy (HRTEM) with a JEM-2100 Jeol-Tokyo Transmission Electron Microscope belonging to the Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia. The particles size was also calculated by the conventional method of lines intersection in SEM micrographs. In this work, we shall refer too to data taken from HRTEM micrographs which enabled to know the GB type and density: symmetrical GB twinned GB, tilt GB or low misorientation GB to understand the relation between diffusion through different GB types now in calculation at DEINSO [6]. It must be considered that grain growth occurs in polycrystalline materials to reduce the system overall energy. GB are non-equilibrium defects. In nanomaterials where the GB constitutes a significant proportion of the whole volume, the growth tendency should be particularly strong and the main task during the nanomaterials processing is, as far as possible, to prevent this for happening [7].

3. Results and discussion

The CSO material characterization results were:

- *Specific area* (228 m²/g) as evaluated by BET isotherms N₂ adsorption technique;
- *Microstructure studies of ceramics surface* were performed with a SEM-Philip 505, **Figures 1 and 2**. The classical method of crossing lines enabled too the measurement of particles size in micrographs taken before and after FF treatments. XRD and BET data were in agreement.

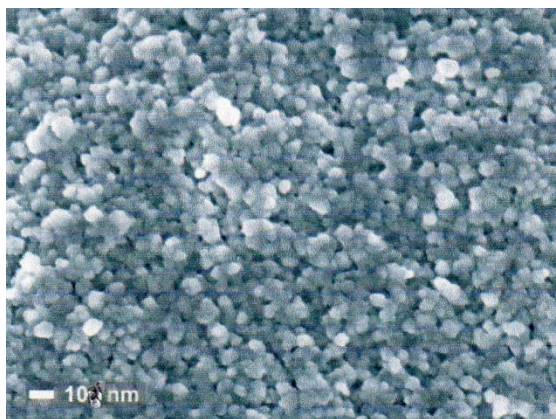


Figure 1: CSO SEM micrograph before FF thermal treatment

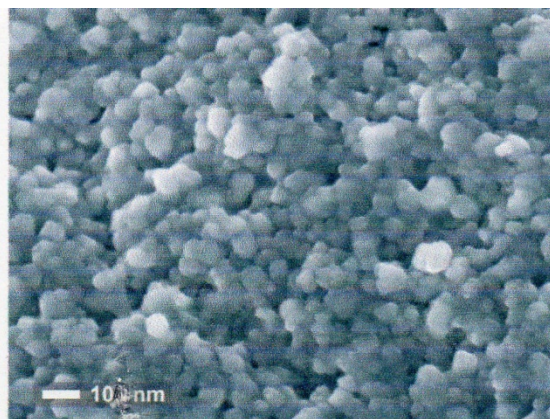


Figure 2: CSO SEM micrograph after FF at 1450°C for 3min

- *The crystallites mean size* was measured by XRD (using Scherrer equation) [6] in a Philips PW 3710 diffractometer using Cu-K α radiation and the resulted data were: (3.6 ± 0.2) nm (mean initial value in material without FF treatment); (6.2 ± 1) nm and (15 ± 2.5) nm mean values after fast-firing (FF) treatments at 850 °C and 1450 °C, respectively.
- *The lattice parameter was evaluated by Rietveld analysis* [4] considering in the CSO that the space $Fm3m$ group exhibited the Sm³⁺ cations and the O²⁻ anions in the 4a and 8c sites, respectively.
- *Observation of grain boundaries* was performed with a HRTEM, JEM-2100 (Jeol, Tokyo, Japan) Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia. **Figures 3 /4.**

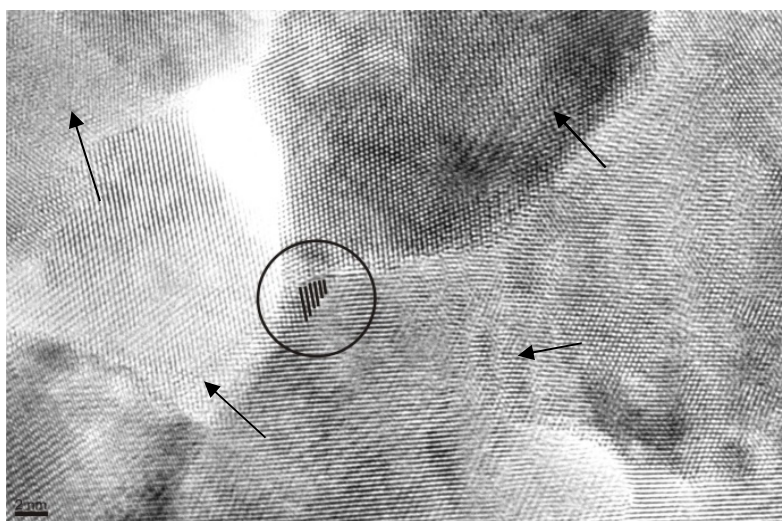


Figure 3. HRTEM micrograph of thermally treated specimen, FF= 850°C for 3 min. Numerous asymmetric GB are observed shown by arrows. In the circle: dislocations ending in GB.

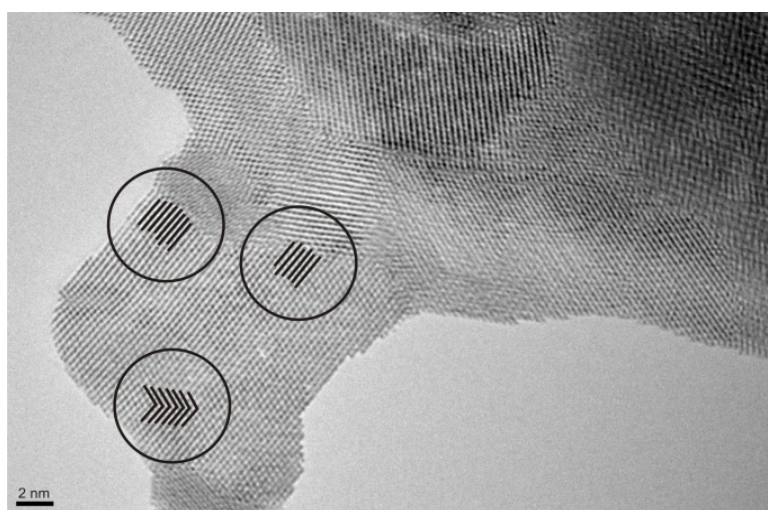


Figure 4. CSO HRTEM micrograph of thermally treated specimen, FF=1450°C for 3 min. In the two upper circles, numerous dislocations are ending in GBs

The fast-firing (FF) is a convenient process to sinterize the nanofilms but it is necessary to know how the GB structure is affected by the FF temperature and duration. More important changes in the GB structure are probable as the treatment temperature increases. It was necessary to recognize the asymmetric and symmetric GB to afterwards evaluate the density of both types of GB in specimen treated at FF= 850°C and at FF= 1450°C. The asymmetric GBs are found in high proportion in recently prepared material, before being thermally treated with FF. In case of nano-CSO specimens asymmetric GBs are low-angle disordered GBs without a coordination line, containing, dislocations, interfaces, holes and other defects which facilitate the impurities drag, Symmetric GBs are ordered boundaries with a straight coordination line and exhibiting two parts of lattice as specular images at both sides of the coordination line. If there are not defects in the GB this kind of boundary represents a simple direction change of the lattice, it is a real twinned boundary. If the boundary contains isolated dislocations symmetrically placed at both sides of the straight coordination line, it is a tilting GB. From the point of view of diffusion, in the symmetrical GB the mass transport is performed through the lattice (the GB does not contain defects) then it is a bulk transport or volume diffusion. But, diffusion is much more easily accomplished along surfaces, interfaces, holes, GBs or via dislocations than through the lattice because those defects exhibit a more open structure and defects act as “short circuits”. A tilting GB in spite of being a symmetrical arranged GB, enables to increase diffusion along dislocation core, dislocations are really short circuits. Before the FF treatment, the percentage of asymmetric GB is higher than 95% appearing few symmetric GB (**Figure 3** which is a HRTEM image of a specimen with FF at 850°C for 3 min). Numerous asymmetric BG are observed with dislocations ending on the GB, defects and holes but it was difficult to find symmetric GBs.

Symmetric GBs are known to grow also during the preparation procedures [7- 9] or by stresses relaxation at high temperature. Afterwards, in spite that the symmetric grain density may increase, it maintains lower than 10% (**Figure 4**, which is a HRTEM image of specimen thermally treated by FF a 1450°C for 3 min). The temperature increase facilitates the atomic re-ordering at the GBs interface changing the local potential. This fact probably drives to a decrease of the system energy which turns more stable if some GBs become symmetric.

In order to statistically evaluate the percentage of symmetric and asymmetric GBs in the two types of fast-fired specimen (FF=850°C and FF=1450°C), 10 specimen were taken in each case and numerous GBs images were observed with HRTEM, finding that for a fast-fired specimen at 850°C, there were only few symmetric GBs (**Figure 3**) and for fast-fired at 1450°C more symmetric GBs appeared but always in low concentration (**Figure 4**). In spite of these differences, the sintering results are useful for sintering the material in both cases without diffusion (or conduction) decrease in the system [10-11]. Actually, these results are going to be

proved, at DEINSO by microstructure and diffusion studies since diffusion (and ionic conduction in case of CSO) in nanocrystalline ceramics is still far from being well understood [11].

4. Conclusions

The doped cerium oxide (CSO) nanocrystalline particles, to be used as electrolytes for fuel cells of IT-SOFC type, were treated by fast-firing at 850°C and at 1450°C for 3 min to sinterize it. The grain growth was measured as comparing the grain size in non-thermally treated material by FF: (3.6 ± 0.2) nm and after the two FF at 850°C: (6.2 ± 1) nm and at 1450°C: (15 ± 2.5) nm. This experimental fact is going to be compared with diffusion calculations and conductivity measurements which are actually running at DEINSO. The HRTEM observations of GBs structure and density were analysed considering the percentage of symmetric and asymmetric grain boundaries. Finally, if the specimens as thermally treated in this work with a high temperature fast-firing (even at the highest temperature) for a very short time, results has shown that the treatment is useful to sinterize the material without an appreciated decrease of intergrain diffusion.

5. References

- [1] M. Bellino, D. G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Adv. Func. Mater.* **16** (2006) 107-113.
- [2] M. Bellino, D. G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Adv. Mater.* **18** (2006) 3005-3009.
- [3] M. Bellino, PhD Thesis de Doctorado “IT-SOFC, Solid Oxide Fuel Cells operated at intermediate temperature. Advanced Materials and New Designs”, FCEN-UBA (2007).
- [4] “The Rietveld Method”, Ed. R. Young. International Union of Crystallography, Oxford Sci. Pub. (1993).
- [5] T. Allen, « Particle size Measurement ». Vol. 1, Kluwer Academic Press, The Netherlands (1999)
- [6] H.P. Klug, L. E. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous Materials”, Wiley Interscience Publications, New York (1974).
- [7] R. Kelsall, I. Hamley and M. Geoghegan, “Nanoscale Science and Technology”, John Wiley & Sons Ltd., The Arrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England (2005).
- [8] G. Artl. *Journal Mat. Sci.*, 25 (1990) 2625-2629.
- [9] D. Bonnel, M. Rühle and U. Chowdhry, MRS. Symp. Proceedings, Vol.357, Materials research Society, Pittsburg, Pennsylvania. U.S (1994)
- [10] Jean Philibert, « Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids », Les Éditions de Physique, F-91944, Les Ulis A, France (1991).

[11] H. Mehrer, “Diffusion in Solids”, Springer Verlag, Berlin, Heilderberg, Germany. Series in Solid State Science, **155** (2007).

Acknowledgements

Thanks are given to the Defense Ministry, A.R., for the PIDDEF 017/11 granted to perform Research and Development of Nnanocrystalline Materials.



STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC BEHAVIOR OF DOUBLE METAL OXALATES FROM THE FIRST TRANSITION METAL SERIES

María C. D'Antonio^{1,2}, María M. Torres^{1,2}, Daniel Palacios^{1,2},
Ana C. González-Baró³, Vicente L. Barone³ and Enrique J. Baran^{3,*}

¹ Dto. de Cs. Exactas y Naturales, Un. Nac. de la Patagonia Austral, 9400-Río Gallegos, Argentina.

² Dto. de Cs. Básicas, UTN-Facultad Regional Santa Cruz, 9400-Río Gallegos, Argentina.

³ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP), Fa. de Cs. Exactas, UNLP, 1900-La Plata, Argentina.

* Autor Corresponsal: baran@quimica.unlp.edu.ar

Recibido el 23 de setiembre de 2017; aceptado en forma final el 16 de marzo de 2018

Resumen

Se preparó y caracterizó una serie de oxalatos dobles de estequiometría $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (con $MM' = MnCo, MnNi, MnZn, CoNi, CoCu, CoZn, NiCu, NiZn$ y $CuZn$). Su comportamiento estructural fue investigado por medio de difracción de rayos X en polvos, mostrando una fuerte analogía estructural con la fase ortorrómbica, llamada forma- β , de los oxalatos complejos simples de composición $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$. El comportamiento espectroscópico vibracional de estos oxalatos dobles fue investigado por espectroscopía de infrarrojo y Raman. Los resultados obtenidos confirmaron claramente las fuertes analogías estructurales existentes entre las series de complejos $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, β - $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ y α - $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Abstract

A series of double metal oxalates of stoichiometry $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (with $MM' = MnCo, MnNi, MnZn, CoNi, CoCu, CoZn, NiCu, NiZn$ and $CuZn$) have been prepared and characterized. Their structural behavior was investigated by means of X-ray powder diffractometry, showing a strong structural analogy to the orthorhombic, so-called β -modification, of the related simple oxalate complexes of composition $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$. The vibrational spectroscopic behavior of the double metal oxalates was investigated by infrared and Raman spectroscopy. The results clearly confirmed the close structural analogies between the $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, β - $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and α - $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ series of complexes.

Palabras clave: Oxalatos metálicos dobles; difracción de rayos X en polvos; características estructurales; espectros de IR y Raman; comportamiento vibracional.

Keywords: Double metal oxalates; X-ray powder diffractometry; structural characteristics; IR and Raman spectra; vibrational behavior.

1. Introduction

In previous papers, we have investigated the vibrational-spectroscopic behavior of different oxalate complexes of the type $M^{II}C_2O_4 \cdot 2H_2O$ [1-4]. The complexes with $M^{II} = Mg, Fe, Co$ and Ni present two polymorphic forms called α -modification (monoclinic, space group $C2/c$, $Z = 4$) and β -modification (orthorhombic, space group $Cccm$, $Z = 8$), generated from the bidimensional structural arrangement depicted in Fig. 1, with the oxalate anions acting as tetradentate ligands. The structure is completed with two water molecules, above and below each cation, generating an approximately octahedral $M^{II}O_6$ coordination sphere around each metal center. The two polymorphic forms originate in small differences of the three-dimensional pile up of successive sheets, which causes a rearrangement of the hydrogen bonds between the sheets [5,6].

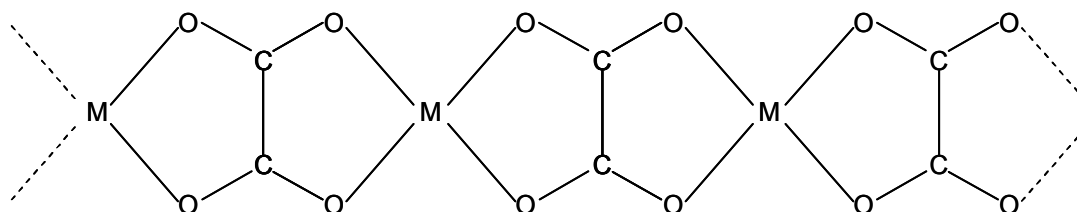


Figure 1. Schematic drawing of the infinite chain arrangement present in M^{II} -oxalates of composition $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

In the case of $M^{II} = Mn$, two other complex species (γ - $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ and $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$), together with the characteristic α -modification are known [6] and, in the case of $M^{II} = Zn$ only the α -form has been characterized [4,6]. On the other hand, the related $Cu(II)$ complex, $CuC_2O_4 \cdot nH_2O$ (synthetic moolooite), basically presents the structure depicted in Fig. 1, containing only a small proportion of water, of zeolitic nature [5-7].

Also, some double metal oxalates of the type $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (with $MM' = MnCo, MnNi, MnCu, MnZn, CoNi, CoCu, CoZn, NiCu, NiZn$ and $CuZn$ have been described some years ago [8]. Therefore, it appears interesting to prepare these species and compare their general structural and spectroscopic behavior with those of the previously investigated simple oxalates.

2. Materials and Methods

Synthesis of the compounds

The investigated double oxalates, of composition $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ were prepared according to the methodology of ref. [8], as follows: To 20 mL of an aqueous 0.2 M solution of $MCl_2 \cdot nH_2O$ at $\sim 90^\circ C$, 20 mL of a hot (*ca.* $90^\circ C$) 0.8 M solution of oxalic acid was added with stirring. To this

solution, 20 mL of a hot aqueous solution of 0.2 M $M'Cl_2 \cdot nH_2O$ was dropwise added. After a few minutes the complexes precipitated out. They were separated by filtration, washed with hot water and finally dried in vacuum over H_2SO_4 . The purity of the obtained complexes was checked by elemental analysis (C and H) using a Carlo Erba model EA 1108 elemental analyzer. The water content was determined by heating a known sample amount to a constant weight at 100 °C, 120 °C, and 150 °C and determining the loss of weight.

In this way, all of the previously described double metal oxalates were obtained, except $CuMn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ which could not be prepared despite the numerous attempts and variations in the synthetic procedure that were performed. As shown by the X-ray powder diagrams the main product in this case was always $CuC_2O_4 \cdot nH_2O$ (clearly identified by its characteristic powder diagram [9]) accompanied by traces of other, not identified, by-products.

Structural studies

The obtained complexes were characterized by X-ray powder diffractometry, using a continuous step scanning procedure (step size: 0.020° (in 2 θ); time per step: 0.5 s), with a Philips PW 1710 diffractometer and monochromatic (Ni-filtered) Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), using NaCl as an external calibration standard. The indexation of the powder diagrams and calculation of unit cell parameters were carried out using a locally modified version of the program PIRUM of Werner [10].

Vibrational spectra

The infrared spectra, in the spectral range between 4000 and 400 cm^{-1} , were recorded with a FTIR-Bruker-EQUINOX-55 spectrophotometer, using the KBr pellet technique. Raman spectra were obtained in the same spectral range with a Thermo Scientific DXR Raman microscope, using the 532 nm line of a Thermo Scientific solid-state laser diode pump for excitation.

3. Results and Discussion

3.1. Structural characteristics

As mentioned in the Introduction, the dihydrated metal oxalates of stoichiometry $M^{II}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$, with $M^{II} = Mg, Fe, Co$ and Ni present two polymorphic forms, called α - and β -modifications. Thermodynamically, the α -modification is the most stable form and the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation is irreversible [6,11].

The structural characteristics of the now prepared double-metal oxalates were derived from the analysis of the corresponding X-ray powder diffractograms. These diagrams are practically identical for the full series of complexes, and show a close relationship to that of the β -modification of the $M^{II}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ complexes.

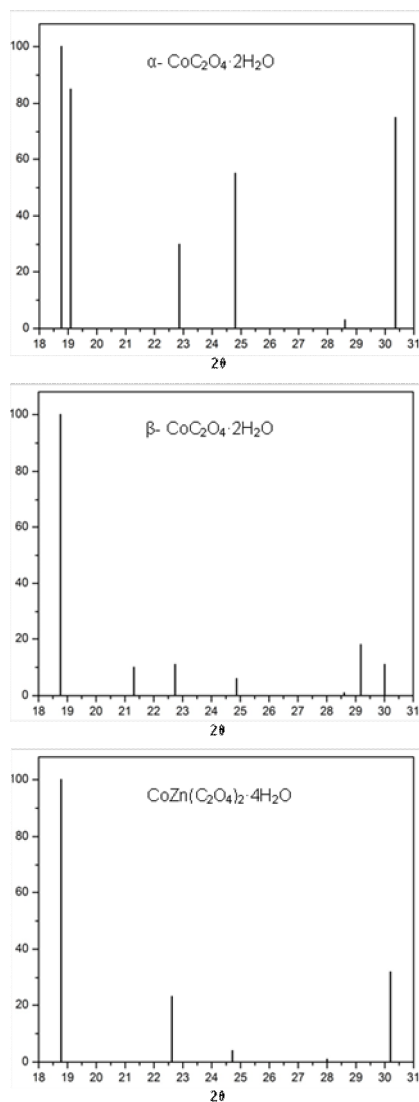


Figure 2. Comparison of the powder diagrams of $\alpha\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the 2θ range between 18 and 30°.

To emphasize these relationships, in Fig. 2 we present a comparison of the powder diagrams of $\alpha\text{-Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12], $\beta\text{-Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12], and $\text{CoZn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. All the double oxalates could be indexed in the orthorhombic system, but with an indexing difference from that of $\beta\text{-Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, suggesting a different but closely related space group which, unfortunately, could not be established with certainty. In Table 1 we present the unit cell parameters calculated for all the investigated double metal oxalates.

An analysis of the presented data shows that the unit cell parameters of all the oxalates appear in relatively restricted ranges (a between 12.03 and 12.25 Å; b between 5.44 and 5.94 Å, and c between 15.07 and 15.81 Å) whereas the volumes of the unit cell extended between 1036.53 and 1092.09 Å³.

Table 1. Unit cell parameters determined for the $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ oxalate complexes.

MM'	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	Vol. [Å ³]
CoCu	12.09(2)	5.44(6)	15.76(3)	1036.53
CoNi	12.06(2)	5.46(1)	15.77(2)	1038.42
MnZn	12.12(3)	5.46(1)	15.78(7)	1044.24
NiZn	12.03(3)	5.51(1)	15.76(7)	1044.66
CuZn	12.14(1)	5.55(1)	15.52(1)	1045.69
MnNi	12.12(2)	5.46(1)	15.81(6)	1046.23
MnCo	12.25(3)	5.58(1)	15.56(2)	1063.60
NiCu	12.24(1)	5.62(1)	15.59(2)	1072.42
CoZn	12.20(3)	5.94(1)	15.07(3)	1092.09

Experimental densities determined pycnometrically, using benzene as the working liquid, varied between 2.20 and 2.40 g/cm³, supporting that the number of formulas in the unit cell (*Z*) is always *Z* = 4.

On the other hand, it is interesting to remark that it was not possible to find any direct relationship between the ionic radii of the involved cations and the unit cell parameters, suggesting a certain degree of disorder in the cationic distribution. The effective ionic radii in octahedral coordination, and high-spin electronic configuration, follow the order $Mn^{2+}(0.97 \text{ \AA}) > Co^{2+}(0.88 \text{ \AA}) \sim Zn^{2+}(0.88 \text{ \AA}) > Cu^{2+}(0.87 \text{ \AA}) > Ni^{2+}(0.83 \text{ \AA})$ [13], but this order is not reflected in any way in the data presented in Table 1.

3.2. Vibrational spectra

In our previous papers we have demonstrated that the vibrational (IR and Raman) spectra of the α - and β -modifications of the $M(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ complexes are totally identical, confirming the close structural relationship between them [1-3]. Therefore, this methodology is not useful to distinguish between these two polymorphic forms.

The FTIR spectra of the now prepared $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ complexes are also similar to those recorded for the two polymorphs of the simple dihydrated oxalates. On the other hand, the spectra of all these double metal oxalates are practically identical. The only very small difference between them is the structure of the most intense and strong IR band. In the case of the oxalates with $MM' = ZnMn, NiCo, \text{ and } NiMn$ this band is somewhat broader as in the other cases, presenting also a weak shoulder on the higher energy side.

As examples of the measured spectra, Fig. 3 shows the FTIR and Raman spectra of $ZnMn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ and Fig. 4 those of $ZnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$. The assignment of both pairs of spectra is presented in Table 2.

Considering that the vibrational unit conformed by the two oxalate groups bonded to the cations in a planar arrangement, as depicted in Fig. 1, possesses the approximate D_{2h} point group, whose irreducible representation is given by $\Gamma = 6A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 5B_{3g} + 3A_u + 6B_{1u} + 6B_{2u}$

+ $3B_{3u}$ (cf. also [2-4]). Due to the presence of a symmetry center one may expect the operativity of the so-called exclusion principle and, therefore, phonons with u-parity are only IR active and those with g-parity are only Raman active, a fact that becomes immediately apparent by inspection of the results presented in Table 2.

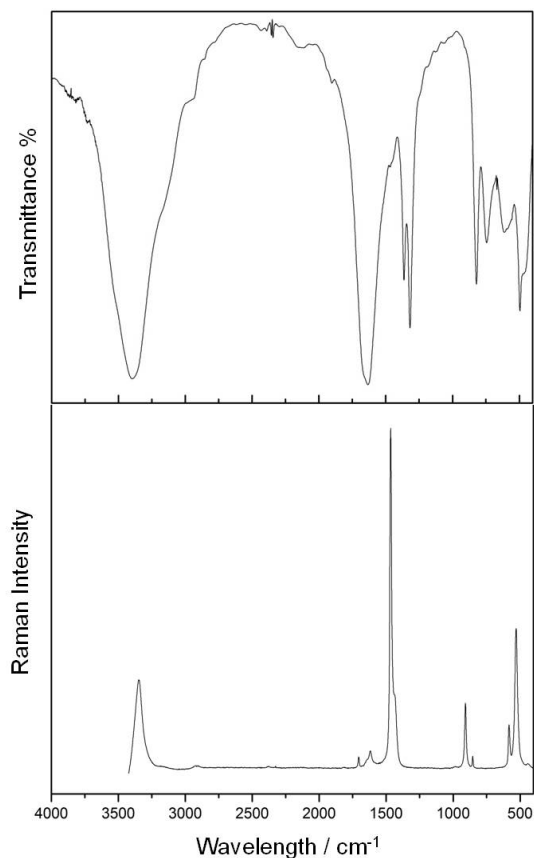


Figure 3. FTIR (above) and Raman spectra (below) of $ZnMn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$.

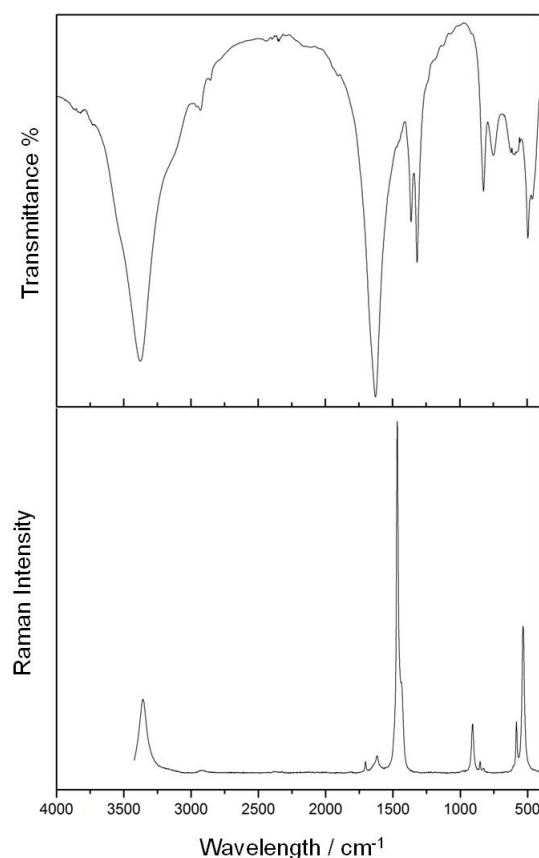


Figure 4. FTIR (above) and Raman spectra (below) of $ZnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Table 2. Assignments of the FTIR and FT-Raman spectra of $ZnMn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ and of $ZnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Band positions in cm^{-1}).

$ZnMn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$		$ZnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$		Assignments
Infrared	Raman	Infrared	Raman	
3542 sh				
3398 vs	3348 s	3372 vs	3356 s	$\nu(OH)$ (H_2O)
3164 sh	3173 sh	3123 sh		
1667sh, 1632vs	1705vw, 1617vw	1627 vs	1704vw, 1619vw	$\nu_{as}(CO)$
	1466 vs		1467 vs	$\nu_s(C-O)+\nu(C-C)$
	1441 sh		1437 sh	$\nu_s(C-O)+\delta(OCO)$
1363s, 1318 vs		1362s, 1318 vs		$\nu_s(C-O)+\delta(OCO)$
	908 m 854 vw		908 m, 852 vw	$\nu(C-C)$
820 s		823 s		$\nu(C-C)+\delta(OCO)$
743 m, 668 m		750 m, 588 m		$\rho(H_2O)$
	582 m, 530 s		582 m, 534 s	δ_{ring}
495 s, 455 sh		493 s, 461 sh		δ_{ring}

vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; sh, shoulder.

Some brief additional comments on the performed assignments are given as follows:

- The strongest IR band corresponds to the antisymmetric carboxylate stretching vibration, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$, whereas the strongest Raman line is assigned to the respective symmetric stretching, partially coupled with one of the $\nu(\text{C-C})$ modes.
- The fact that the $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ vibration generates also two very weak signals in the Raman spectra, suggests the presence of either weak coupling or distortional effects in the unit cell, which partially activate originally forbidden vibrations.
- The proposed assignment $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) > \nu_{\text{s}}(\text{CO})$ is in agreement with the results of former solution studies [14,15] as well as with our own studies of other metal oxalate complexes [1-4].
- The $\nu(\text{C-C})$ stretching vibrations and OCO deformation modes are found in ranges that are usual for these vibrations [1-4,15].
- The band related to the stretching motions of the water molecules is very strong and well defined in the IR spectra and somewhat weaker in the Raman spectra. Its position suggests that the water hydrogen atoms are involved in relatively strong H-bonds [16,17]. As suggested in other previously investigated cases, it is assumed that the bending mode of water, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, is overlapped by the strongest IR band and attains not enough intensity in the Raman spectra.
- The assignments in the lower-frequency range, and especially that of one of the torsion modes of the bound water molecules, $\rho(\text{H}_2\text{O})$, are also supported by our previous deuteration experiments with related complexes [2-4].

4. Conclusions

A series of double metal oxalates of composition $\text{MM}'(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM}' = \text{MnCo}, \text{MnNi}, \text{MnZn}, \text{CoNi}, \text{CoCu}, \text{CoZn}, \text{NiCu}, \text{NiZn}, \text{and CuZn}$) were prepared and characterized. X-ray powder diffractometry shows that they present a strong structural analogy to the so-called β -modification of the related simple oxalates of the type $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. This fact is highly exciting because in these simple oxalates the α -modification is the thermodynamically most stable form. Besides, the vibrational spectroscopic behavior of both groups of complexes is totally similar, confirming additionally the close structural analogies between the $\text{MM}'(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, α - $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and β - $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complexes.

Acknowledgements: This work was supported by the UNPA and the UNLP. ACGB is a member of the Research Career from CONICET.

References

- [1] M.C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, A.C. González-Baró, E.J. Baran, R.C. Mercader, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 445-450.
- [2] N. Mancilla, V. Caliva, M.C. D'Antonio, A.C. González-Baró, E.J. Baran, *J. Raman Spectr.* 40 (2009) 915-920.
- [3] M.C. D'Antonio, N. Mancilla, A. Wladimirsky, D. Palacios, A.C. González-Baró, E.J. Baran, *Vibrat. Spectr.* 53 (2010) 218-221.
- [4] A. Wladimirsky, D. Palacios, M.C. D'Antonio, A.C. González-Baró, E.J. Baran, *J. Argent. Chem. Soc.* 98 (2011) 71-77.
- [5] E.J. Baran, P.V. Monje, *Oxalate Biominerals*, in: A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Life Sciences*, Vol. 4, J. Wiley, Chichester, 2008, pp. 219-254.
- [6] E.J. Baran, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 3734-3768.
- [7] M.C. D'Antonio, D. Palacios, L. Coggiola, E.J. Baran, *Spectrochim. Acta* 68A (2007) 424-426.
- [8] B.P. Singh, B. Singh, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 11-16.
- [9] A.N. Christensen, B. Lebech, N.H. Andersen, J.C. Grivel, *Dalton Transact.* 43 (2014) 16754-16768.
- [10] P.E. Werner, *Ark. Kemi* 31 (1969) 513-516.
- [11] R. Deyrieux, A. Péneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2675-2681.
- [12] R. Deyrieux, C. Berro, A. Péneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 25-34.
- [13] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th. Edit., Harper Collins, New York, 1993.
- [14] G.M. Begun, W.H. Fletcher, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 1343-1349.
- [15] A.R. Hind, S.K. Bhargava, W. van Bronswijk, S.C. Grocott, S.L. Eyer, *Appl. Spectr.* 52 (1998) 683-691.
- [16] E. Libowitzsky, *Monatsh. Chem.* 130 (1999) 1047-1059.
- [17] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.



SAPONINAS Y OCTIL β -D-GLUCOPIRANÓSIDO: TENSIOACTIVOS AMIGABLES CON EL AMBIENTE COMO ALTERNATIVA DE COADYUVANTES EN FORMULACIONES DE GLIFOSATO.

Romina C. Pessagno^{1,2,3*}, Carlos A. Ojeda^{1,2,3}, Camila Pedraza¹,
Mariano J.L. Castro³ y Alicia Fernández Cirelli^{1,2,3}

¹Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Veterinarias. Cátedra Química Orgánica de Biomoléculas. Buenos Aires, Argentina.

²Universidad de Buenos Aires. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA). Buenos Aires, Argentina.

³CONICET - Universidad de Buenos Aires. Instituto de Investigaciones en Producción Animal (INPA). Buenos Aires, Argentina.

*Autor Corresponsal: rpessagno@fvet.uba.ar

Recibido 25 de febrero de 2017; aprobado el 22 de junio de 2018

Resumen

Los tensioactivos habitualmente asociados al glifosato (N-[fosfonometil] glicina) son las aminas grasas etoxiladas (AGEO). El uso de estos compuestos plantea un serio problema de toxicidad para el ambiente. Las saponinas (S) son considerados "tensioactivos verdes" por ser fácilmente biodegradables y ser capaces de atravesar la cutícula de las hojas de malezas blanco. Otro tipo de tensioactivos no-iónicos obtenido de materia prima renovable son los alquilglucosidos. Dentro de este grupo se encuentra el octil β -D-glucopiranosido (OG) con excelentes propiedades interfaciales, total biodegradabilidad y una toxicidad prácticamente nula para humanos. El objetivo del presente trabajo fue analizar, a través de las propiedades interfaciales, formulaciones de glifosato con mezclas de tensioactivos amigables con el ambiente como potencial reemplazo de las AGEO. Las propiedades interfaciales evaluadas fueron: concentración micelar crítica (CMC), tensión superficial a CMC (γ CMC), $-\log$ de la concentración molar de tensioactivo requerida para disminuir la γ del solvente en 20 mN/m (pC_{20}). Además se calculó la energía libre de Gibbs de micelización y adsorción (ΔG_{mic}^0 y ΔG_{ads}^0) de los compuestos puros. La formulación de glifosato 540 g.e.a/L con S1% y OG2% presentó excelentes valores, CMC 17,3 \pm 0,5 mM, γ CMC 30,6 \pm 0,4 mM/m, pC_{20} 2,78 \pm 0,03 y un γ al %4 de 47,9 \pm 0,4 mM. Los resultados muestran que este tipo de mezclas con saponinas serían un potencial reemplazo de tensioactivos de uso actual perjudiciales para el ambiente. Se halló una formulación que combina las mejores propiedades de los tensioactivos preparados a partir de recursos naturales renovables que permite su utilización a iguales condiciones que los productos comerciales vigentes.

Abstract

The surfactants usually associated with glyphosate (N- [phosphonomethyl] glycine) are polyethoxylated tallow amine (POEA). The use of these compounds poses a serious problem of toxicity to the environment. Saponins (S) are considered "green surfactants" because they are easily biodegradable and are able to traverse the cuticle of target weed leaves. Another type of non-ionic surfactants obtained from renewable raw material are alkylglucosides. Within this group is octyl β -D-glucopyranoside (OG) with excellent interfacial properties, total biodegradability and practically null toxicity for humans. The aim of

the present work was to analyze through the interfacial properties glyphosate formulations with mixtures of environmental friendly surfactants as potential replacement of AGEO. The interfacial properties evaluated were critical micellar concentration (CMC), surface tension at CMC (γ_{CMC}), $-\log$ of the molar concentration of surfactant required to decrease the γ of the solvent by 20 mN/m (pC_{20}). In addition, Gibbs free energy of micellization and adsorption (ΔG_{mic}^0 and ΔG_{ads}^0) of the pure compounds were calculated. The formulation of glyphosate 540 g.e.a/L with S1% and OG2% presented excellent values, CMC $17,3 \pm 0,5$ mM, γ_{CMC} $30,6 \pm 0,4$ mN/m, pC_{20} $2,78 \pm 0,03$ y un γ al %4 de $47,9 \pm 0,4$ mN/m. The results show that this type of formulations with saponins would be a potential replacement of current use harmful surfactants for the environment. A formulation was found that combines the best properties of surfactants prepared from renewable natural resources that allows its use under the same conditions as current commercial products.

Palabras clave: coadyuvantes, saponinas, octil-glucósido, glifosato, propiedades interfaciales.
Keywords: adjuvants, saponins, octyl-glucoside, glyphosate, interfacial properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los ingredientes activos presentes en los plaguicidas tienen muy poco efecto cuando se los aplica solos [1]. Los coadyuvantes tienen múltiples funciones relacionadas con el aumento del desempeño de los plaguicidas, entre ellas podemos citar: compatibilidad, estabilidad y solubilidad de la formulación; control de evaporación y deriva durante la vaporización del plaguicida; control de deposición del formulado en el sitio de unión evitando el rebote y mejorando la adhesión; mejora de la penetración y captación foliar del ingrediente activo [2, 3].

Dentro de los plaguicidas uno de los herbicidas más utilizados en el mundo es el glifosato (N-[fosfonometil] glicina) [4], un compuesto considerado “probable carcinogénico” categoría 2A [5]. Es un herbicida sistémico que debe aplicarse siempre con un tensioactivo como coadyuvante para desempeñar su actividad [6]. Los tensioactivos habitualmente asociados al glifosato son las aminas grasas etoxiladas (AGEO) (Figura 1) [7]. Las concentraciones de uso van del 1 al 21% [8]. Las AGEO son 10.000 veces más tóxicas que el glifosato en tres diferentes líneas celulares humanas [6]. Los datos toxicológicos disponibles muestran que son las AGEO las principales causantes de toxicidad en organismos acuáticos. Esta alta toxicidad ha llevado a países como Australia, Canadá y Estados Unidos a prohibir la aplicación directa de productos que contengan AGEO en lagos, ríos y arroyos [9]. Otro problema asociado al uso de POEA es la habitual contaminación con 1,4-dioxano, un compuesto clasificado por la *International Agency for Research on Cancer* como un posible carcinógeno humano (2B) [9,10] que ha llegado a reportarse en niveles de 300 ppm [6]. El 1,4-dioxano causa cáncer de mama, hígado y nasal en roedores de laboratorio [6]. Es de gran preocupación también por su toxicidad, escasa biodegradación y rápida migración hacia el acuífero la contaminación de cuerpos de agua subterránea que produce este producto [11].

Actualmente se busca reemplazar estos compuestos por tensioactivos obtenidos a partir de materia prima de origen natural y renovable [12].

Dentro de este grupo se encuentran las saponinas (S) (Figura 2), glicósidos cuya aglicona es un esteroide o terpenoide, fácilmente biodegradables las cuales han demostrado su capacidad adicional de atravesar la cutícula de las hojas para introducir en las células vegetales agroquímicos [13]. La cutícula es el principal obstáculo para la penetración de los distintos principios activos de los herbicidas aplicados a campo. Esto se debe a una capa epicuticular cerosa de naturaleza hidrofóbica que debe ser atravesada para que el herbicida alcance las células vivas [14]. Debido a la estructura de la saponina esta ya ha sido usada con éxito para suministrar ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) a través de esas cutículas vegetales [13]. Otro tipo de tensioactivos no-iónicos son los alquilglucósidos, obtenidos de materia prima renovable. Dentro de este grupo se encuentra el octil β -D-glucopiranosido (OG) (Figura 3). Dicho compuesto tiene excelentes propiedades interfaciales, total biodegradabilidad y una toxicidad prácticamente nula para humanos [15].

El objetivo del presente trabajo fue analizar, a través de las propiedades interfaciales, formulaciones de glifosato asociadas con tensioactivos amigables con el ambiente, S y OG, como potencial reemplazo de las AGEO.

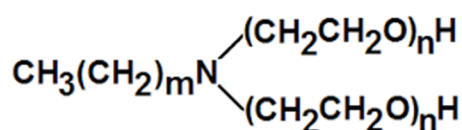


Figura 1. AGEO.

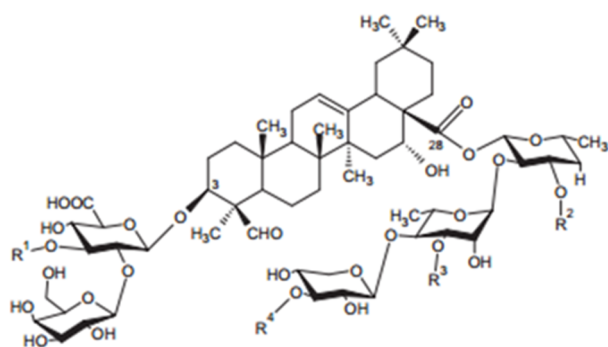


Figura 2. Saponina [12].

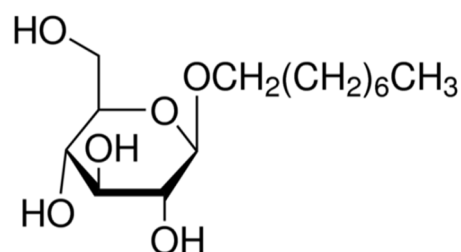


Figura 3. Octil β -D-glucopiranosido

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los tensioactivos utilizados fueron saponina S (Sigma 84510, PM=1650 g/mol, Sapogenina, 8-25% [16]) y β -D-glucopiranosido OG (Sigma 08001). Para la obtención de la sal potásica del herbicida (GK) se utilizó Glifosato 95% TC, KOH 85% Anedra y agua destilada.

Se realizaron dos concentraciones de sal potásica de glifosato de uso comercial 360 gramo equivalente ácido (g.e.a.) de glifosato/L (GK360) y 540 g.e.a de glifosato/L (GK540). Las

formulaciones realizadas surgieron de estudios previos realizados en nuestro laboratorio para minimizar las cantidades de tensioactivos y, además, en el caso de la saponina fue utilizada al 1% en base a los datos publicados por Chapagain *et al.* 2006 [13]. Las composiciones de las formulas estudiadas se detallan en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de las formulaciones evaluadas

Formulación	S % P/V	OG % P/V	GK g.e.a./L
F1	1	1	
F2	1	2	
F3	1	1	360
F4	1	1	540
F5	1	2	360
F6	1	2	540

Se midió la tensión superficial (γ) a 25°C en función del logaritmo de la concentración total de tensioactivos (Ct) para saponina (S), octil β -D-glucopiranosido (OG) y las distintas formulaciones. Para la obtención del valor de tensión superficial se utilizó un equipo diseñado en nuestro laboratorio basado en el método de presión máxima de burbuja [17]. La calibración se realizó contra una serie de patrones, excelente concordancia con los valores de la literatura fueron encontrados [18].

3. RESULTADOS

Las curvas de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de los tensioactivos puros, saponina y octil β -D-glucopiranosido, y de las formulaciones de los mismos con y sin glifosato 360 y 540 g.e.a./L se muestran en la Figura 4.

A partir de estas curvas de γ en función del logaritmo de Ct se calcularon la concentración micelar crítica (CMC), el valor de la tensión superficial en la CMC (γ_{CMC}) y la concentración que reduce 20 mN/m la γ del solvente puro (agua, 72,75mN/m) expresada como su logaritmo negativo (pC20) [19].

Además, se determinó la γ 4% (γ_4). Esta concentración es importante porque es una de las más utilizadas a campo según las recomendaciones de los productos comerciales en uso. Para analizar la influencia de los tensioactivos puros se calculó la energía libre de micelización y adsorción de los mismos, ΔG^0_{mic} y ΔG^0_{ads} respectivamente. Los resultados para los tensioactivos y las formulaciones se muestran en Tablas 2 y 3.

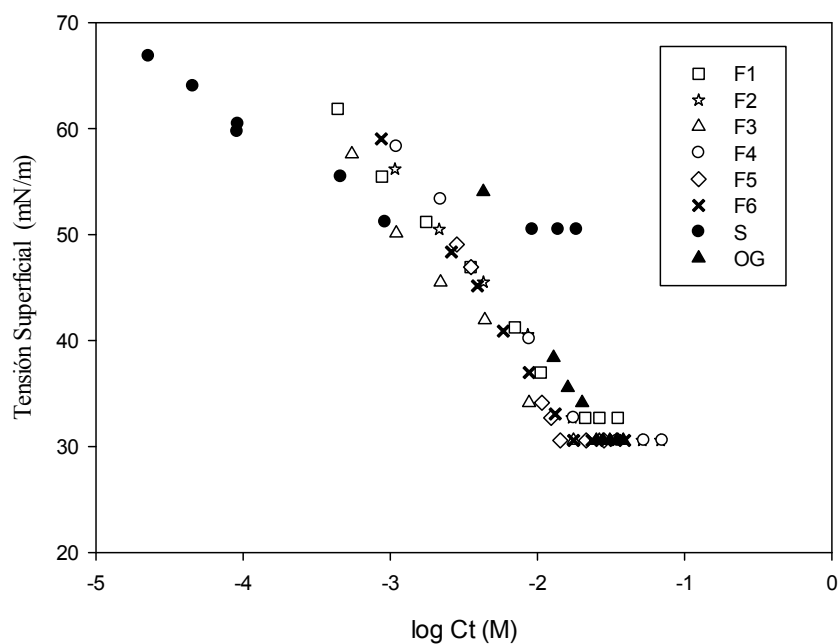


Figura 4. Tensión superficial vs logaritmo de la concentración total de tensioactivos.

Tabla 2. Propiedades interfaciales y datos termodinámicos de los tensioactivos puros

Compuesto	CMC (mM)	γ_{CMC} (mN/m)	pC_{20}	γ_4 (mN/m)	ΔG_{mic}° (KJ/Mol)	ΔG_{Ad}° (KJ/Mol)
S	1,0 \pm 0,3	50,49 \pm 0,36	3,23 \pm 0,33	*64,5 \pm 0,4	-27,06 \pm 0,75	-40,16 \pm 2,01
OG	24,4 \pm 3,0	30,58 \pm 0,36	2,34 \pm 0,08	*67,5 \pm 0,4	-19,16 \pm 0,30	-27,01 \pm 0,53

*Determinados para concentraciones iniciales al 1% P/V

Tabla 3. Propiedades interfaciales de las formulaciones desarrolladas.

Formulación	CMC (mM)	γ_{CMC} (mN/m)	pC_{20}	γ_4 (mN/m)
F1	20,74 \pm 3,3	32,7 \pm 0,4	2,85 \pm 0,12	52,9 \pm 0,4
F2	25,2 \pm 5,0	30,6 \pm 0,4	2,77 \pm 0,13	48,7 \pm 0,4
F3	15,0 \pm 5,7	30,6 \pm 0,4	3,04 \pm 0,19	49,4 \pm 0,4
F4	14,8 \pm 0,4	30,6 \pm 0,4	2,69 \pm 0,02	57,0 \pm 0,4
F5	23,5 \pm 4,4	30,6 \pm 0,4	2,67 \pm 0,10	50,3 \pm 0,4
F6	17,3 \pm 0,5	30,6 \pm 0,4	2,78 \pm 0,03	47,9 \pm 0,4

4. DISCUSIÓN

Dentro de las propiedades interfaciales evaluadas se encuentra la tensión superficial a concentraciones mayores o iguales a CMC (γ_{CMC}). Dicho parámetro es fundamental porque representa la eficacia del tensioactivo estudiado [19] ya que determina el menor valor de tensión

superficial que es capaz de alcanzar el tensioactivo. Por otro lado el pC_{20} representa la eficiencia del tensioactivo [19].

Analizando la tabla 2 se puede observar que para saponina la micelización está favorecida debido a su valor de ΔG^0_{mic} lo cual se expresa en valores de CMC extremadamente bajos. El alto valor de pC_{20} de dicho tensioactivo está relacionado con el ΔG^0_{ads} obtenido. El problema que presenta S como tensioactivo, es su alto valor de γCMC . Por otra parte OG presenta un valor de γCMC bajo, pero tanto su valor elevado de CMC y su bajo pC_{20} , parámetros ambos directamente relacionados a sus ΔG^0_{mic} y ΔG^0_{ads} respectivamente, no permiten obtener una γ_4 adecuada para uso a campo. Se desarrollaron formulaciones mixtas, asociando ambos tensioactivos, de forma de complementar la excelente CMC y pC_{20} de S con el muy bajo valor de γCMC de OG. En las experiencias se fijó la cantidad de saponina al 1% en base a los a los datos publicados por Chapagain *et. al*, 2006 [13] los cuales muestran que con dicha cantidad de saponina SIGMA 08001 se obtiene una buena penetración del principio activo. Las proporciones de OG variaron entre 1% y 2% buscando siempre obtener mejoras en los parámetros analizados, pero con la menor cantidad de tensioactivo posible, teniendo como principio la sustentabilidad y la menor acción antropogénica sobre el ambiente. En todas las formulaciones se mejoraron los valores de γ_4 significativamente como se observa en la Tabla 3. Se deduce de los datos obtenidos que la mejora de la CMC y del pC_{20} de todas las formulaciones se debe al aporte de S y las de γCMC a la contribución de OG. Es interesante comparar la relación S/OG entre las formulaciones F1 y F2. Cuando esta relación desciende predominan las características de OG, es por eso que F2 tiene peor CMC y pC_{20} , pero mejor γCMC . Finalmente γ_4 mejora en la formulación 2 en relación a la 1 y este es el parámetro más importante para el uso a campo de estos tensioactivos asociados al glifosato. Las formulaciones F3, F4, F5 y F6 contienen glifosato de potasio en su composición, por lo tanto la fuerza iónica de la solución aumenta modificando el factor de actividad de los tensioactivos. La Tabla 3 muestra un descenso en la CMC para las formulaciones que contienen mayor cantidad del herbicida, posiblemente debido a que el incremento de la fuerza iónica actúe como si aumentara la concentración de los tensioactivos. De las formulaciones que poseen glifosato, la F6 es la que presentó mejor γ_4 , esta formulación utiliza la mayor concentración de OG y glifosato de las ensayadas.

5. CONCLUSIONES

La saponina es un tensioactivo natural con excelente perfil eco-toxicológico y biodegradabilidad. Su capacidad para atravesar la cutícula vegetal y ayudar a la incorporación del principio activo la vuelve una opción para reemplazar tensioactivos perjudiciales para la salud y el ambiente. La

asociación con otros tensioactivos preparados a partir de recursos naturales renovables permite su utilización a iguales condiciones que los productos comerciales vigentes.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por proyectos de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica PICT 2012- 1284 y de la Universidad de Buenos Aires UBACyT 2016 20020150200063BA. Los autores agradecen la colaboración del Dr. Diego Grassi.

Referencias

- [1] R.L. Tominack, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology* 38 (2000)129–135.
- [2] T.F. Tadros, *Applications of surfactants in agrochemicals*, in: *Applied Surfactants: Principles and Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, pp, 503-592
- [3] M.J.L. Castro, C. Ojeda C, A. FernándezCirelli, *Environmental Chemistry Letters* 12 (2014) 85-95.
- [4]S. Wang, B. Seiwert, M. Kästner, A. Miltner, A. Schäffer, T. Reemtsma, Q. Yang, K.M. Nowak, *Water Research* 99 (2016) 91-100.
- [5] G.M. Williams, M. Aardema, J. Acquavella, S.C. Berry, D Brusick, M.M. Burns, J.L.V. de Camargo, D. Garabrant, H.A. Greim, L.D. Kier, D.J. Kirkland, G. Marsh, K.R. Solomon, T. Sorahan, A. Roberts, D.L. Weed, *Critical Reviews in Toxicology* 46 (2016) 3-20.
- [6] R. Mesnage, N. Defarge, J. Spiroux de Vendômois, G.E. Séralini, *Food and Chemical Toxicology* 84 (2015) 133-153.
- [7] R. Z. Rissoli, F. C. Abdalla, M. J. Costa, F. T. Rantin, D.J. McKenzie, A.L. Kalinin, *Chemosphere* 156 (2016) 37-44.
- [8] F. Mohamed, Z.H. Endre, J.W. Pickering, S. Jayamanne, C. Palangasinghe, S. Shahmy, U. Chathuranga, T. Wijerathna, F. Shihana, I. Gawarammana, N.A. Buckley, *Toxicology Letters* 258 (2016) 1–10.
- [9] J.L. Rodriguez Gil, L. Lissemore, K. Solomon, M. Hanson, *Science of the Total Environment* 550 (2016) 449–458.
- [10] T. Fujiwara, T. Tamada, Y. Kurata, Y. Ono, T. Kose, Y. Ono, F. Nishimura, K Ohtoshi, *Chemosphere* 71 (2008) 894–901
- [11] D.T. Adamson, P.C. de Blanc, S.K. Farhat, C.J. Newell. *Science of the Total Environment* 562 (2016) 98-107.
- [12] K. Wojciechowski, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 108 (2013) 95– 102.
- [13] B.P. Chapagain, Z. Wiesman, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006) 6277-6285.

-
- [14] B.P. Chapagain, Z. Wiesman, *Scientia Horticulturae* 102 (2004) 177-188.
- [15] R.G. Angarten, W. Loh, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 73 (2014) 218–223.
- [16] K Wojciechowski, M Orczyk, K Marcinkowski, T Kobiela, M Trapp, T Gutberlet, T Geue. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 117 (2014) 60-67.
- [17] M.J.L. Castro, J. Kovensky, A.Fernández Cirelli. *Journal of Chemical Education* 78 (2001) 347-348.
- [18] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., CRC Press, New York, 1997.
- [19] N. Ferlin, D. Grassi, C. Ojeda, M.J.L. Castro, E. Grand, A. FernándezCirelli, J. Kovensky, *Carbohydrate Research* 343 (2008) 839–847.



Liquid-Phase Oxidation of Glycerol over a Pt/C Catalyst: Optimization of the Reaction Conditions

María L. Faroppa^{1,*}, Joaquín O. Alcorta¹, Hernán P. Bideberripe^{2,3},
Guillermo J. Siri^{2,3}, Mónica L. Casella^{1,2}

¹ CITNOBA (CONICET y Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Newbery 261 (6000) Junín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

² CINDECA (CCT La Plata-CONICET, UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 47 N°257, 1900 La Plata, Argentina

³ PIDCAT Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 y 47, 1900 La Plata, Argentina

*Corresponding autor: mlfaroppa@speedy.com.ar

Recibido el 3 de marzo de 2017; aprobado el 22 de junio de 2018

Abstract

Liquid-phase glycerol (Gly) oxidation was investigated systematically over a Pt/C catalyst. The catalyst was prepared by impregnation with a $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ solution, in order to obtain a 1 wt% Pt. The catalyst was characterized by AAS, TEM and TPR techniques. The reaction conditions were optimized by conducting experiments in the range of temperature from 40 to 60°C, Gly/Pt molar ratio between 4000 and 10000, pH between 5 and 13 and H_2O_2 concentration in order to get between 2.5 and 10 volumes of active oxygen in the reactor. The optimum reaction conditions were identified as 60°C, Gly/Pt = 4000, pH = 5, H_2O_2 concentration enough to obtain 10vol of O_2 , 100 mg catalyst and constant stirring. Under these conditions, a maximum glyceric acid (GlyA) selectivity of 57.1% was obtained at 37% Gly conversion.

Resumen

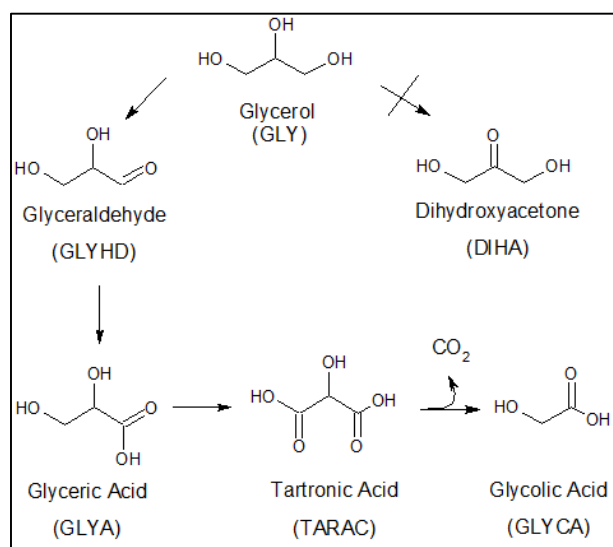
La oxidación en fase líquida de glicerol (Gly) se investigó sistemáticamente empleando un catalizador Pt/C. El catalizador se preparó por impregnación con una solución de $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, con el fin de obtener un 1% en peso de Pt. Se lo caracterizó por AAS, TEM y TPR. Las condiciones de reacción se optimizaron realizando experimentos en el intervalo de temperatura entre 40 y 60°C, relación molar Gly/Pt entre 4000 y 10000, pH entre 5 y 13 y concentración de H_2O_2 como para obtener entre 2.5 y 10 volúmenes de oxígeno activo en el reactor. Las condiciones óptimas de reacción se identificaron como 60°C, Gly/Pt = 4000, pH = 5, concentración de H_2O_2 suficiente para obtener 10vol de O_2 , 100 mg de catalizador y agitación constante. Bajo estas condiciones, se obtuvo una selectividad máxima de ácido glicérico (GlyA) del 57.1% con una conversión de Gly de 37%.

Palabras Clave: Glicerol, oxidación, Platino, Carbón, Peróxido de hidrógeno

Keywords: Glycerol, oxidation, Platinum, Carbon, Hydrogen Peroxide

1. INTRODUCTION

During the last decade, demand for biodiesel has grown steadily and is expected to continue this way in the coming years driven by the fulfillment of current biofuel policies in the US, Argentina, Brazil, Indonesia and the EU. Glycerol (GLY) is obtained as the main by product in the production of biodiesel (~ 10% by weight) [1]. The current demand for glycerol cannot compensate for its production and therefore, new efficient processes must be found for its transformation into valuable derivatives [2]. For instance, based on glycerol and through oxidation processes, various promising chemicals can be obtained, such as dihydroxyacetone (DHA) and glyceric acid (GlyA) (Scheme 1).



Scheme 1. Reaction network for glycerol oxidation.

So far, these compounds are produced using inorganic oxidizing agents or enzymatically. Thus, dihydroxyacetone, which is an active ingredient in self-tanning products, is produced through biocatalytic processes using *acetobacterium gluconobacter suboxidans*, but with only reduced yields [3]. That is why the heterogeneous catalytic oxidation of glycerol is presented as an environmentally friendly alternative to obtain some of these products selectively [4]. These reactions are performed at moderate temperatures and do not use extreme pH conditions [5-7]. Oxidation of glycerol is usually carried out in the liquid phase, using heterogeneous catalysts and air, oxygen or hydrogen peroxide as oxidizing agents, under mild conditions of pressure, temperature and with pH control.

A number of monometallic catalyst systems are known which are able to oxidize the primary hydroxyl group of glycerol, rendering glyceric acid as main product [8,9]. In particular, palladium, platinum and gold particles supported on various materials have been investigated

[6,10-12]. Additionally, bimetallic catalysts such as Pt-Bi and Au-Pt have been mentioned as selective catalysts to produce dihydroxyacetone [2,8,10,13-15].

In the present paper, a detailed study of the heterogeneous catalytic oxidation of glycerol over a Pt/C monometallic catalyst is presented. Experimental data were obtained by varying the operative conditions (temperature, glycerol concentration, H₂O₂ concentration to obtain different volumes of active O₂ in the reactor and pH).

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Preparation of 1 wt.% Pt/C catalyst

The monometallic catalyst was prepared by impregnating the carbon support with a 5 w/v % (NH₄)₂[PtCl₄] aqueous solution. A volume of 2.80 mL of this solution was used to impregnate 10.0091 g of the support, using 50 mL of distilled water as solvent. In this way, the solution had an appropriate concentration such as to obtain 1 wt.% Pt in the final catalyst. After 48 h of contact between the solution and the carbon support, the excess solvent was removed according to the procedure proposed by Coloma *et al.* [16]. Platinum reduction was performed under a H₂ flow at 400°C for 2 h.

2.2. Catalyst characterization

The platinum content was determined by atomic absorption spectroscopy on a Varian AA 240 spectrophotometer after burning away the carbon in air at 700°C and dissolving the residue in *aqua regia*.

Temperature-Programmed Reduction (TPR) tests were carried out in a reactor built in our laboratory, using 50 mg of catalyst, a feed of 5 vol.% H₂ in Ar at a flow rate of 7.3 cm³min⁻¹ and a heating rate of 10°C min⁻¹, from room temperature to 800°C. H₂ consumption during the reduction was analyzed *on-line* in a Shimadzu GC-8A Gas Chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD).

The size distribution of metal particles was obtained by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 100 CX instrument. The samples were ground and ultrasonically dispersed in distilled water. For the determination of the particle size distribution histogram, more than 200 Pt particles were measured from micrographs taken directly from the screen using the clear field image. The metal dispersion (D) was calculated from the Pt particle size distribution obtained from TEM measurements by the following equation [17], assuming spherical particles:

$$D = \frac{6 M_{Pt}}{\sigma \rho_{Pt}} \left(\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^3} \right) \quad (1)$$

where: M_{Pt} is the molar mass of Pt and ρ_{Pt} its density (21.45 g cm³), n_i is the number of particles with a diameter d_i and σ is the area occupied by 1 mol of Pt at the surface (3.75×10^4 m²mol⁻¹).

2.3. Oxidation experiments

Glycerol oxidation reactions were carried out at atmospheric pressure in a 250 mL glass reactor with constant stirring, immersed in a thermal bath. The reactor is charged with the aqueous solution of glycerol, NaOH if necessary, H₂O₂ as oxidizing agent and the temperature is increased to the desired value. Once the set temperature value is reached, 100 mg of catalyst is added and the reaction starts. Experiments were carried out under different conditions, with the objective of evaluating the influence of the reaction variables on glycerol conversion. The oxidation reactions were carried out at temperatures from 40 to 60°C and by varying the glycerol/platinum molar ratio (between 4000 and 10000), pH (between 5 and 13) and H₂O₂ concentration in order to get between 2.5 and 10 volumes of active oxygen. The reaction course was followed by taking samples at suitable time intervals and analyzing them by high performance liquid chromatography (HPLC).

The conversion was determined by monitoring the glycerol concentration with time:

$$x_{Gly} = \frac{C_{Gly}^0 - C_{Gly}^t}{C_{Gly}^0} \quad (2)$$

where x_{Gly} is the glycerol conversion, C_{Gly}^0 is the initial glycerol molar concentration and C_{Gly}^t is the molar concentration of glycerol at time t (min). The selectivity towards product i (S_i) was calculated using the following equation [18]:

$$S_i = \frac{C_i^t}{(C_{Gly}^0 - C_{Gly}^t)} \cdot \frac{n_i}{3} \quad (3)$$

where C_i^t is the molar concentration of compound i at time t (min) and n_i is the number of carbon atoms in compound i .

2.4. HPLC analysis

The quantitative analysis of the reaction samples was performed by high performance liquid chromatography using an UHPLC DIONEX UltiMate 3000 chromatograph equipped with both UV (210 nm) and refractive index (RI) detectors. An ion exchange column PhenoSphere 5 μ Sax 80 A (250x4.6mm) at 50°C was employed to separate the eluted compounds. Diluted H₂SO₄ (5.00 mM) was employed as eluent, with a flow rate of 0.6 mL min⁻¹. The products were identified by comparison with pure standards (Sigma Aldrich).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Catalyst characterization

Determination of the metal content of the catalyst by atomic absorption spectroscopy yielded 1.05% by weight of Pt, very close to the calculated value.

Figure 1 shows the TPR profile of the Pt/C catalyst. It can be seen that only one broad peak

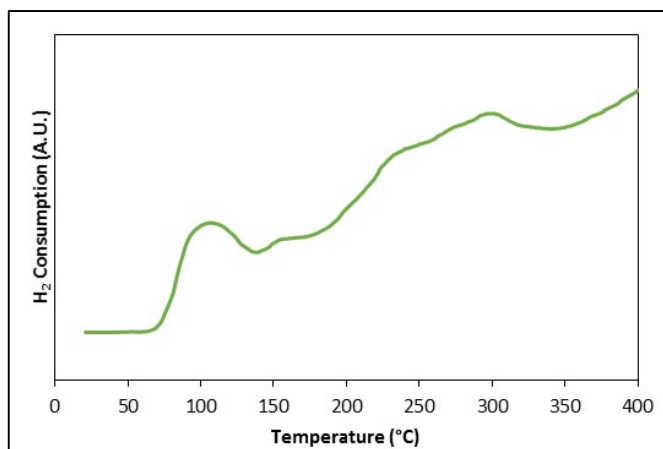


Figure 1: Temperature-programmed reduction profile of Pt/C catalyst.

appears at 120°C, which corresponds to the reduction of the metal precursor from Pt^{2+} to Pt^0 [19]. At temperatures over 200°C the hydrogen consumption observed is associated to the partial gasification of the support around the metallic particles, according to what is proposed in the literature [20]. From TEM images information about the dimension and dispersion of the platinum particles can be directly obtained. TEM micrograph for Pt/C catalyst is shown in Figure 2.

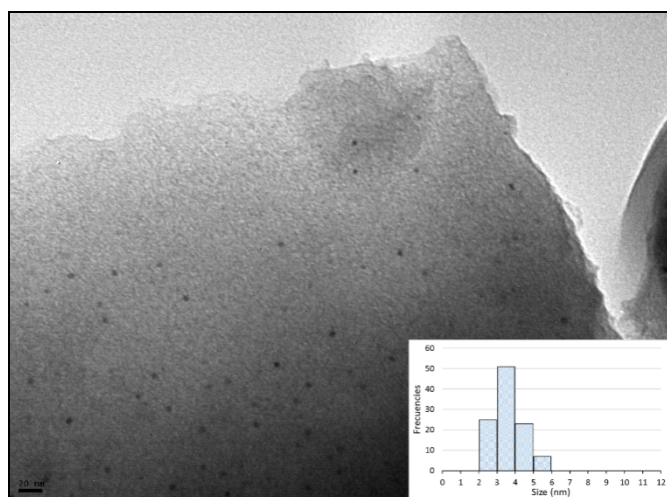


Figure 2: TEM image of the Pt/C catalyst and its particle size distribution histogram in the inset.

Dark spots uniformly dispersed on the carbon support can be observed, which correspond to the Pt particles. The mean particle size was calculated using the data obtained from the histogram of the particle size distribution (inserted in the lower right corner of the TEM image in Figure 2)

and resulted to be 4 nm. This value was used to estimate the platinum dispersion, according to the expression given in the Materials and Methods section (Eq. 1). A dispersion of 36.5% was determined.

3.2. Catalytic activity

3.2.1. Effect of the reaction temperature

The influence of temperature on catalytic activity was investigated between 40 and 60°C, with a Gly/Pt ratio of 6000, H₂O₂ concentration enough to obtain 10vol of O₂ in the reactor and 100 mg of catalyst. Figure 3(a) shows the increase of catalytic activity with temperature. The apparent activation energy (E_a) was determined by numerical regression using an Arrhenius-type function. A value of E_a = 12.8 Kcal/mol has been obtained, which is in good agreement with the value reported in the literature [21,22].

3.2.2. Effect of the initial Gly concentration

The effect of the Gly initial concentration on catalytic activity was studied at 60°C and a H₂O₂ concentration enough to obtain 10vol of O₂. The initial concentration of Gly was varied between 0.2 M and 0.5M. This range was selected considering that the glycerol concentration that most frequently appears in the literature is 0.3 M [4,23-25]. The glycerol molar concentrations used were 0.2 M, 0.3 M and 0.5 M which, expressed as Gly/Pt molar ratio correspond to 4000, 6000 and 10000, respectively. The results are given in Figure 3(b) and show that the catalyst activity decreases by increasing the initial Gly concentration.

Table 1 shows the initial reaction rate calculated at 20% conversion and the maximum conversions obtained for each Gly/Pt ratio.

Table 1: Initial Gly reaction rate (v_{Gly}^0) and maximum conversion attained over Pt/C catalyst for the different initial concentration of glycerol employed [Temperature 60°C, H₂O₂ concentration enough to obtain 10vol of O₂, 100 mg catalyst].

Gly/Pt molar ratio	X _{Gly} %	v_{Gly}^0 (molGly/sec/g _{Pt})
4000	37.0	0.040
6000	31.5	0.040
10000	21.8	0.015

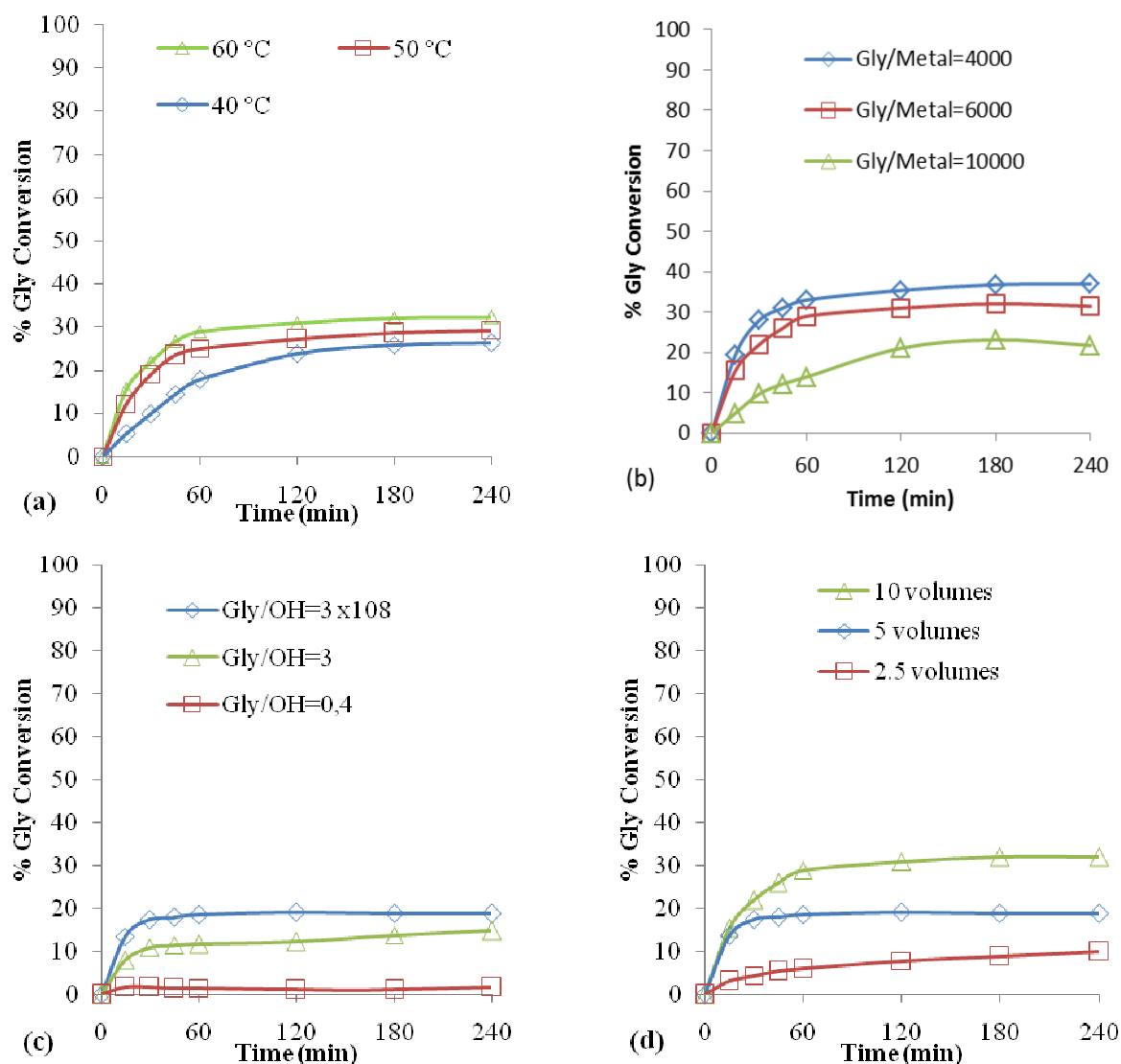


Figure 3: Effect of (a) temperature [Gly/Pt ratio of 6000, H₂O₂ concentration enough to obtain 10 vol of O₂]; (b) Gly initial concentration [Temperature 60°C, H₂O₂ concentration enough to obtain 10 vol of O₂]; (c) pH [Gly/Pt= 6000, Temperature 60°C, H₂O₂ concentration enough to obtain 10 vol of O₂]; (d) H₂O₂ concentration [Gly/Pt= 6000, Temperature 60°C,] on Pt/C activity (100 mg catalyst; constant stirring).

The reaction order with respect to Gly was determined with an empirical power-law model using the v_{Gly}^0 values given in Table 1:

$$v_{Gly}^0 = k \cdot (C_{Gly}^0)^n \quad (4)$$

$$\ln(v_{Gly}^0) = \ln k + n \cdot \ln(C_{Gly}^0) \quad (5)$$

The value calculated for n was obtained by plotting the $\ln(v_{Gly}^0)$ as a function of $\ln(C_{Gly}^0)$ (Figure 4).

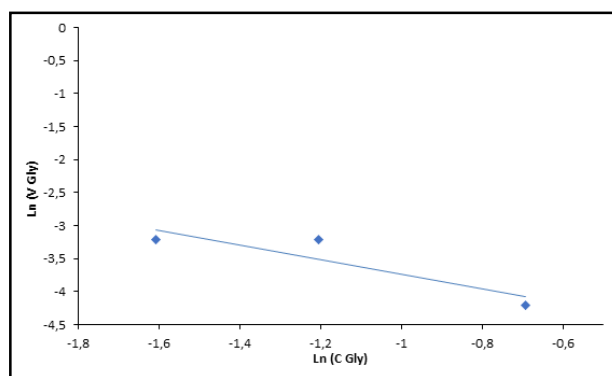


Figure 4. $\ln(v_{Gly}^0)$ versus $\ln(C_{Gly}^0)$ for pseudo-homogeneous model with Pt/C catalyst, Temperature 60°C, H_2O_2 concentration enough to obtain 10vol of O_2

The value obtained for n was -1.1. The negative value for the order of reaction indicates that Gly is strongly adsorbed on the catalytic active sites of the catalyst. From the data observed in Figure 4 it can be derived that up to a certain concentration value of Gly, the active sites of the catalyst are covered with strongly adsorbed Gly molecules. Then, the oxidation of Gly occurs as if the reaction order with respect to Gly was apparently zero. It would appear as the initial Gly concentration increases, the initial amount of Gly that would be strongly adsorbed on the surface of metallic Pt particles would also increase and thus the initial availability of free active sites is lower, which would explain the lower observed rate.

3.2.3. Effect of NaOH/Gly molar ratio

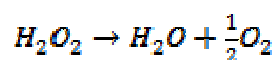
The influence of pH on glycerol conversion was investigated. Like any reaction involving acidic or basic products, pH is an important factor to study. That is why the Gly oxidation was performed varying the initial pH in the range of 5 to 13. This was accomplished by adding an appropriate volume of a concentrated NaOH solution before the starting the reaction, keeping constant all the other operating conditions. The plot of Gly conversion as a function of time is shown in Figure 3(c), obtained at different pH values, expressed as NaOH/Gly molar ratio. In this graph it can be seen that an increase in pH decreases the conversion of glycerol, obtaining the best results at pH = 5. Very dissimilar results were found in the available literature. For example, Varma and co-workers who studied this same reaction with a PtBi/C catalyst in a pH range from 2 to 11.5, obtained the best conversion when a basic pH was employed [3]. Previously in 1997, Gallezot had studied the catalytic activity in the glycerol oxidation of a carbon-supported platinum catalyst at pH values between 6 and 11.48. Their results indicated that the catalyst was significantly less active when used under acidic conditions [8]. Oxidation of glycerol using carbon-supported platinum catalysts in acid media was also studied by Kimura [14], Liang [26] and Villa [27]. While Kimura reported little activity for this catalyst, Liang

observed a glycerol conversion of 50% and Villa even of 78%. In fact, it is difficult to clearly assess the catalytic results because the reaction conditions are too different. But, what is clear is that the conversion of glycerol using platinum-based catalysts strongly depends on the pH of the reaction medium.

3.2.4. Influence of the concentration of the oxidizing agent

Another variable that was studied was the amount of oxidizing agent, H₂O₂, added to the reactor so that a concentration of 2.5, 5.0 and 10 volumes of active O₂ could be obtained. An increase in glycerol conversion from 10.0% to 32.0% was obtained as the amount of O₂ in the reactor was increased, as seen in Figure 3(d).

The low conversion obtained with the lowest H₂O₂ concentration used may be due to an insufficient amount of O₂ available for the oxidation reaction. Concerning the shape of the curves, it is well known that the platinum group metal catalysts have a marked tendency to be poisoned by oxygen, either by simple blocking of the adsorption sites or by the migration of adsorbed oxygen atoms into the Pt lattice [28]. Hydrogen peroxide releases oxygen during decomposition, which under the experimental conditions in which the catalytic oxidation reaction was carried out adsorbs dissociatively on Pt [29]:



where * is an adsorption active site.

3.2.5. Performance of Pt/C catalyst in optimum conditions

Based on the above-described results, the optimum conditions for the Gly oxidation reaction over the Pt/C catalyst are: 60°C, Gly/Pt = 4000, pH= 5, H₂O₂ concentration enough to obtain 10vol of O₂, 100 mg catalyst and constant stirring. Using these experimental conditions, a conversion of 37% of Gly was obtained, with glyceric acid (GlyA) and dihydroxyacetone (DIHA) as the main products (Scheme 1). The selectivity to these products were 57.1% and 26.0%, respectively. This result is consistent with the literature in that carbon-supported Pt monometallic catalysts preferentially oxidize the primary alcohol group of glycerol, obtaining GlyA as the main product [30,31].

The performance of a different noble metal-based catalyst, namely Pd/Al₂O₃ has also been studied by our research group in the liquid-phase oxidation of glycerol, obtaining a maximum Gly conversion of *ca.* 19% under similar operating conditions [32]. The lower activity of the Pd catalyst compared to that of Pt is attributed to its lower redox potential, which leads to a greater oxygen coverage of the surface, thus reducing the probability of adsorption of the organic

substrate. Thus, metals with lower redox potentials, such as ruthenium, are almost inactive in this reaction, due to an almost complete poisoning of their surface with oxygen [33]. Analogous results have been observed by other authors in the oxidation of glyoxal [33] and methanol [28] using carbon-supported palladium and platinum catalysts.

4. CONCLUSIONS

Catalytic oxidation of glycerol overPt/C was investigated. Reaction conditions such as temperature, hydrogen peroxide concentration and initial pH, were optimized. A negative order respect to glycerol was estimated by fitting the initial experimental data with a pseudo-homogenous model. This result indicated that glycerol was strongly adsorbed on the surface of metal Pt particles, in accordance with the catalytic deactivation observed. Under the optimized conditions, a GlyA selectivity of 57.1% was achieved at 37% glycerol conversion.

Acknowledgments

This work was supported by CONICET (PIP 0276), UNLP (Project X 700), UNNOBA (SIB 2924/14), and Ministerio de Educación y Deportes de la Nación (Project 44-144-415), Argentina.

REFERENCES

- [1] M.A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 225–231.
- [2] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 278-287.
- [3] W. Hu, D. Knight, B. Lowry, A. Varma, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 10876-10882.
- [4] S. Gil, M. Marchena, C. M. Fernández, L. Sánchez-Silva, A. Romero, J. L. Valverde, *Applied Catalysis A: General* 450 (2013) 189-203.
- [5] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 21–28.
- [6] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 1329-1336.
- [7] W.C. Ketchie, Y.L. Fang, M.S. Wong, M. Murayama, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 94-101.
- [8] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis A: General* 127 (1995) 165-176.
- [9] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G.J. Hutchings, *Chemical Communications* (2002) 696-697.

- [10] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 637-643.
- [11] S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, *Catalysis Today* 122 (2007) 292-300.
- [12] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus, *Catalysis Today* 102–103 (2005) 166-172.
- [13] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Applied Catalysis A: General* 96 (1993) 217-228.
- [14] H. Kimura, *Applied Catalysis A: General* 105 (1993) 147-158.
- [15] P. Gallezot, *Catalysis Today* 37 (1997) 405-418.
- [16] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir* 10 (1994) 750-755.
- [17] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 229–239.
- [18] M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Applied Catalysis A: General* 501 (2015) 1-9.
- [19] B. Liang, H. Duan, X. Su, X. Chen, Y. Huang, X. Chen, J.J. Delgado, T. Zhang, *Catalysis Today* 281 (2017) 319-326.
- [20] Y.J. Zhang, A. Maroto-Valiente, I. Rodríguez-Ramos, Q. Xin, A. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 619-626.
- [21] N. Wörz, A. Brandner, and P. Claus, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 1164-1172.
- [22] S. Demirel, M. Lucas, J. Wärna, T. Salmi, D. Murzin, P. Claus, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 299-305.
- [23] F. Porta, L. Prati, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 397-403.
- [24] C.L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 203-212.
- [25] S. Gil, N. Cuenca, A. Romero, J.L. Valverde, L. Sánchez-Silva, *Applied Catalysis A: General* 472 (2014) 11-20.
- [26] D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Z.Hou, X. Zheng, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1586-1590.
- [27] A. Villa, C. Campione, L. Prati, *Catalysis Letters* 115 (2007) 133-136.
- [28] H.E. Van Dam, L.J. Wisse, H. Van Bekkum, *Applied Catalysis* 61 (1990) 187-197.
- [29] V.R. Gangwal, J. Van der Shaaf, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 389-403.
- [30] P. Fordham, R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Studies in Surface Science and Catalysis* 101 (1996) 161-170.

- [31] E. Skrzyńska, S. Zaid, J. Girardon, M. Capron, F. Dumeignil, *Applied Catalysis A: General* 499 (2015) 89-100.
- [32] M.L. Faroppa, J.J. Musci, M.E. Chiosso, C.G. Caggiano, H.P. Bideberripe, J.L. García Fierro, G.J. Siri, M.L. Casella, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 1982-1990.
- [33] P. Gallezot, R. De Mésanstowne, Y. Christidis, G. Mattioda, A. Schouteeten, *Journal of Catalysis* 133 (1992) 479-485.