



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Valorización de biomasa. Desarrollo de catalizadores heterogéneos para la oxidación del glicerol crudo obtenido en el proceso de producción de biodiesel.

Tesista: Farm. María Laura Faroppa

Director/a: Dra. Mónica Laura Casella

Codirector/a: Dr. Guillermo J. Siri

Año: 2023

"Cualquiera que para de aprender se hace viejo, tanto si tiene 20 como 80 años. Cualquiera que sigue aprendiendo permanece joven. Esta es la grandeza de la vida."

Henry Ford

A mi compañero de la vida, Pablo.

A Sofía y Pedro.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi directora de tesis, Dra. Mónica Laura Casella, por brindarme esta posibilidad de realizar mi tesis doctoral y por acompañarme durante todo el transcurso de la misma. Gracias por tu paciencia y sobre todo gracias por esa generosidad en enseñar y brindar todo su conocimiento tan abiertamente y tan desinteresadamente que nos pone orgullos a todos quienes formamos parte de su equipo de trabajo. A mi codirector de mi tesis, Dr. Guillermo Siri, por su apoyo.

También quisiera agradecer a mi querida UNNOBA. Gracias por brindarme el espacio físico para llevar a cabo las experiencias necesarias para poder realizar la Tesis. Además quisiera agradecer muy especialmente a Cdra. Danya Tavela, que sin el apoyo de ella nada de esto podría haber ocurrido. Por otro lado, al Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco” (CINDECA) por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Claudia, Juan José, Eugenia y Daiana. Gracias por su incondicional apoyo.

A mis compañeros y colaboradores de CINDECA Daniela, Andrea, Hernán y Maia.

A mis becarios Joaquín y Catalina.

A mis compañeros de docencia Eugenia y Ricardo.

A mis viejos, que supieron darme el valor del estudio y por acompañarme siempre en toda locura que he decidido emprender, siempre orgullosos de mis decisiones.

A mi esposo, Pablo e hijos, Sofía y Pedro, por tenerme paciencia y acompañarme en este camino tan importante para mí, entendiendo mi dedicación y esfuerzo aún en detrimento del tiempo que les he podido dedicar.

ÍNDICE

RESUMEN	12
CAPITULO 1	14
BIODIESEL: IMPORTANCIA Y PRODUCCIÓN	14
RESUMEN DEL CAPITULO	14
1.1. Biodiesel en el mundo.....	15
1.2. Biodiesel en la Argentina.	17
1.3. Producción de biodiesel.....	20
1.3.1. Ventajas del uso de biodiesel.....	20
1.3.2. Desventajas del uso de biodiesel	22
1.4. Clasificación de los Biocombustibles:.....	23
1.4.1. Preparación de las semillas antes de la extracción.....	24
1.4.2. Extracción.....	25
1.4.3. Refino	27
1.4.4. Transesterificación	28
1.5. El glicerol	33
1.5.1. Su Historia	33
1.5.2. Usos.....	34
1.5.3. Rutas de conversión del glicerol	35
1.5.3.1. Hidrogenólisis selectiva de glicerol	37
1.5.3.2. Deshidratación catalítica de glicerol	38
1.5.3.3. Pirólisis y gasificación de glicerol	39
1.5.3.4. Transesterificación selectiva y esterificación del glicerol	41
1.5.3.5. Eterificación selectiva de glicerol.....	42
1.5.3.6. Carboxilación de glicerol a carbonato de glicerol	45
1.5.3.7. Oxidación selectiva del glicerol.....	46
1.6. Conclusiones parciales.....	46
1.7. Referencias.....	47

CAPITULO 2	51
OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL GLICEROL.....	51
RESUMEN DEL CAPITULO	51
2.1. Posibles productos de la oxidación catalítica del glicerol.....	52
2.2. Catalizadores Investigados.....	54
2.2.1. Catalizadores monometálicos soportados.....	54
2.2.1.1. Catalizadores basados en Pt y Pd.....	54
2.2.1.2. Catalizadores basados en Au.	58
2.2.2. Catalizadores bimetálicos.	60
2.2.2.1. Catalizadores modificados por bismuto.	60
2.2.2.2. Catalizadores modificados por cobre.....	65
2.2.2.3. Catalizadores modificados por Plomo.	67
2.2.2.4. Catalizadores modificados por estaño.....	68
2.3. Conclusiones parciales	70
2.4. Objetivos de la Tesis.....	72
2.4.1. Objetivos generales.....	72
2.4.2. Objetivos específicos.....	72
2.5. Referencias.....	73
CAPITULO 3	80
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	80
RESUMEN DEL CAPITULO	80
3.1. Soportes de catalizadores	81
3.1.1 Introducción	81
3.1.2. γ -Al ₂ O ₃	82
3.1.3. Carbón.....	85
3.2 Catálisis heterogénea.....	87
3.2.1. Introducción.....	88
3.2.2. Características de la especie metálica. Carga metálica.....	89

3.2.3. Propiedades del metal.	89
3.3. Preparación de los catalizadores.	90
3.3.1. Técnicas de impregnación.....	90
3.3.2. Técnicas de intercambio iónico.....	93
3.3.3. Técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M).....	95
3.4. Técnicas de caracterización de catalizadores.	99
3.4.1. Absorción atómica (AA).	99
3.4.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	100
3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	102
3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	105
3.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	108
3.4.6. Caracterización textural: isothermas de adsorción de N ₂	112
3.4.6.1. Método BET.....	112
3.4.6.2. Resultados de caracterización textural de los soportes.	118
3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol.....	120
3.5.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado.	120
3.5.2. Análisis cromatográfico de la muestra de reacción.	121
3.5.2.1. Características de equipo y condiciones del análisis.	121
3.5.2.2. Cálculo de conversión y selectividad.	123
3.6. Referencias.....	123
CAPITULO 4	127
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	127
RESUMEN DEL CAPITULO.....	127
4.1. Preparación de catalizadores monometálicos.....	128
4.1.1. Preparación del catalizador Pt/C.....	128
4.1.2. Preparación del catalizador Pt/ γ -Al ₂ O ₃	129
4.1.3. Preparación de catalizador Pd/ γ -Al ₂ O ₃	129

4.2. Preparación de catalizadores bimetalicos.	131
4.2.1. Preparación de catalizadores PtBi _x /C.....	131
4.2.2. Preparación del catalizadores PtBi _x /γ Al ₂ O ₃ , PtCu _{0.50} /γ Al ₂ O ₃ y PtPb _{0.50} /γ Al ₂ O ₃	131
4.2.3. Preparación de catalizadores PdPb _x /γ Al ₂ O ₃	132
4.2.4. Preparación de catalizadores PtSn _y /C.....	133
4.3. Caracterización de los catalizadores. Resultados.	137
4.3.1. Sistemas catalíticos Pt/C y PtBi _x /C.	137
4.3.1.1. Absorción atómica (AA).	137
4.3.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR).	137
4.3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	138
4.3.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	141
4.3.2. Sistemas catalíticos Pt/γAl ₂ O ₃ y PtBi _x / γAl ₂ O ₃	145
4.3.2.1. Absorción atómica (AA).	145
4.3.2.2. Reducción a temperatura programada (TPR).	145
4.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	146
4.3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	148
4.3.3. Sistemas catalíticos Pt/γAl ₂ O ₃ y PtMe _{0.50} /γAl ₂ O ₃	150
4.3.3.1. Absorción atómica (AA).	150
4.3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR).	150
4.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	152
4.3.4. Sistemas catalíticos Pd/γAl ₂ O ₃ y PdPb _x /γAl ₂ O ₃	154
4.3.4.1. Absorción atómica (AA).	154
4.3.4.2. Reducción a temperatura programada (TPR).	154
4.3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	156
4.3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	158
4.3.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	160
4.3.5. Sistemas catalíticos Pt/C y PtSn _y /C.	162
4.3.5.1. Contenido de Pt y Sn.....	162

4.3.5.2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	163
4.3.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	164
4.3.5.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	166
4.4. Conclusiones parciales.....	171
4.5. Referencias.....	171
CAPITULO 5.....	176
ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DEL GLICEROL CON H ₂ O ₂	176
RESUMEN DEL CAPITULO.....	176
5.1. Etapas controlantes de las reacciones de oxidación.....	177
5.2. Características de las reacciones en catálisis heterogénea.....	177
5.3. Limitaciones difusionales.....	178
5.3.1. Criterios analíticos.....	178
5.3.1.1. Limitaciones difusionales en la interfase gas/líquido.....	178
5.3.1.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido/sólido.....	180
5.3.1.3. Limitaciones difusionales intrapartícula.....	182
5.4. Criterios experimentales.....	183
5.4.1. Influencia de la temperatura.....	184
5.4.2. Efecto de la concentración inicial de glicerol.....	186
5.4.3. Influencia de la relación molar NaOH/glicerol.....	188
5.4.4. Influencia de la concentración del agente oxidante.....	190
5.5. Conclusiones parciales.....	191
5.6. Referencias.....	192
CAPITULO 6.....	195
ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE	
PLATINO.....	195
RESUMEN DEL CAPITULO.....	195
6.1. Reacción de oxidación del glicerol.....	196
6.1.1. Catalizadores Pt/carbón y PtBi _x /C con diferentes relaciones atómicas.....	196

6.1.1.1. Conclusiones parciales	200
6.1.2. Catalizadores Pt/Al ₂ O ₃ y PtBi _x /Al ₂ O ₃ en diferentes relaciones atómicas	201
6.1.2.1. Conclusiones parciales	203
6.1.3. Catalizadores Pt/γAl ₂ O ₃ y PtM _{0.50} /γAl ₂ O ₃ (M= Bi, Cu y Pb).....	204
6.1.3.1. Conclusiones parciales	210
6.1.4. Catalizadores Pt/carbón y PtSn _y /C en diferentes relaciones atómicas Sn/Pt.....	210
6.1.4.1. Conclusiones parciales	214
6.2. Referencias.....	214
CAPITULO 7	216
ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE PALADIO	216
RESUMEN DEL CAPITULO	216
7.1. Reacción de oxidación del glicerol.	217
7.1.1. Efecto de la concentración del glicerol.	218
7.1.2. Efecto de la concentración de H ₂ O ₂	219
7.1.3. Influencia de la temperatura.	221
7.1.4. Influencia del pH.	222
7.1.5. Conclusiones parciales	224
7.2. Actividad Catalítica.....	224
7.2.1. Conclusiones parciales	230
7.3. Referencias.....	231
CAPITULO 8	232
GLICEROL CRUDO: SU UTILIZACIÓN EN REACCIONES DE OXIDACIÓN	232
RESUMEN DEL CAPITULO	232
8.1. Glicerol crudo.....	233
Introducción.....	233
8.2. Antecedentes de reacciones de oxidación del glicerol crudo.....	236
8.3. Origen del glicerol crudo utilizado en la presente tesis.....	240

8.3.1. Aceite de soja	240
8.3.2. Análisis del glicerol crudo utilizado en la presente tesis.....	243
8.4. Reacción de oxidación del glicerol crudo.....	243
8.4.1. Reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador monometálico Pt/C	244
8.4.2. Reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador bimetálico PtBi _{0.50} /C.	245
8.4.2.1. Conclusiones parciales	246
8.4.3. Reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador bimetálico PtSn _{0.40} /C	247
8.4.3.1. Conclusiones parciales	248
8.5. Importancia de los productos obtenidos en la oxidación del glicerol: Dihidroxiacetona (DHA) y Acido glicérico (GlyA).	249
8.5.1. Dihidroxiacetona (DHA).	249
8.5.2. Acido glicérico (GlyA).	251
8.6. Referencias.....	252
CAPITULO 9	254
CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	254
9.1. Conclusiones finales.....	255
9.2. Perspectivas a futuro.	256
Anexo I	257
Resumen de la búsqueda bibliográfica realizada previo al inicio de los trabajos en la presente Tesis.	257
Anexo II	261
Listado de publicaciones y congresos que han surgido del trabajo de laTesis doctoral.	261

RESUMEN

En la presente Tesis se busca alcanzar el aprovechamiento del glicerol mediante su oxidación selectiva utilizando catalizadores heterogéneos.

En los últimos años, ha aumentado el consumo de energía a nivel mundial, incrementándose la demanda de combustibles fósiles. Como es sabido este recurso energético es no renovable y por consiguiente es prioridad encontrar alternativas energéticas sustentables y renovables. Los biocombustibles son una alternativa de energía renovable por lo que es un recurso ilimitado. Este biocombustible se obtiene mediante transesterificación generando una mezcla de ésteres metílicos y glicerol como principal subproducto. El aumento en la producción de biodiesel ha ocasionado recientemente un gran superávit de glicerol. Esto ha incentivado la búsqueda de nuevas aplicaciones que lo transformen en productos valiosos y así poder contribuir a la sustentabilidad de la producción del biodiesel.

Este trabajo de Tesis se ordena en nueve capítulos. En el capítulo 1 se presenta la situación de comercialización del biocombustible a nivel mundial y a nivel local. Además se explica los diferentes métodos de elaboración del biocombustibles indicando las ventajas y desventajas del uso del mismo. Luego, se presenta el glicerol desde un enfoque químico, para comprender sus características y potencialidades en las reacciones de valorización. Aquí se presentan todas las posibles alternativas para realizar la valorización del glicerol.

En el capítulo 2 se presenta un análisis exhaustivo de la reacción de oxidación del glicerol que es el tema de esta Tesis. Se discuten y se analizan los datos presentes hasta la fecha y es el punto de partida para las investigaciones realizadas en la presente Tesis. Además, se plantean los objetivos generales y específicos de la Tesis.

En el capítulo 3 se describen los soportes utilizados para la realización de los catalizadores. Se detallan las diferentes técnicas de preparación de catalizadores heterogéneos. Luego, se realiza un breve resumen de las técnicas de caracterización utilizadas en los catalizadores, mencionando el propósito de su empleo, así como un breve comentario sobre el fundamento teórico de las mismas. Por último, se describen los instrumentos, aparatos y equipos que se utilizaron para obtener los resultados experimentales que se presentarán en los capítulos posteriores.

En el capítulo 4 se detalla el modo de preparación de todos los catalizadores monometálicos y bimetálicos que fueron utilizados en la presente tesis, sobre los soportes alúmina y carbón que han sido descritos en el capítulo anterior. Además, se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización realizada mediante las distintas técnicas fisicoquímicas descritas anteriormente.

Durante el desarrollo del capítulo 5 se efectúan estudios en los cuales se determinaron las condiciones bajo las cuales se realizaron los ensayos experimentales en lo concerniente a los fenómenos de transferencia de materia para conocer la existencia o no de controles difusionales en los resultados, analizando la influencia de diferentes variables operativas en la oxidación en fase acuosa del glicerol.

En el capítulo 6 se exponen los resultados de la oxidación de glicerol en fase líquida con catalizadores monometálicos de platino soportados en carbón y alúmina. A su vez, se exponen los resultados obtenidos al realizar la misma reacción de oxidación con los catalizadores bimetálicos, utilizando los siguientes promotores: Bi, Cu, Pb o Sn.

En el capítulo 7 se exponen los resultados de la oxidación de glicerol en fase líquida con catalizadores monometálicos de paladio modificado con plomo en diferentes relaciones atómicas y soportados sobre alúmina. Previo a la realización de las reacciones de oxidación del glicerol con catalizadores de Pd modificado con Pb soportados en alúmina, se estudiarán las mejores condiciones de reacción para ésta serie de catalizadores, para ello se utilizó el catalizador monometálico Pd soportado en alúmina.

En el capítulo 8 se describe el glicerol crudo utilizado en la presente Tesis, con sus diferentes especificaciones. Luego, se procede a la realización de dos ensayos de oxidación uno al glicerol crudo directamente y otro al glicerol crudo que previamente ha sido sometido a un proceso de secado con los catalizadores seleccionados según los resultados obtenidos en los capítulos anteriores.

Finalmente, en el capítulo 9 se exponen, en base a los resultados obtenidos, las conclusiones finales de este trabajo de Tesis, así como también una breve reseña sobre las perspectivas a futuro del presente trabajo.

CAPITULO 1

BIODIESEL: IMPORTANCIA Y PRODUCCIÓN

RESUMEN DEL CAPITULO

En este capítulo se describen los conceptos introductorios relacionados al tema de Tesis, a fin de lograr una comprensión más clara sobre la misma. Para ello, se hizo un análisis de la producción y comercialización del biodiesel en el mundo y particularmente en la Argentina. Posteriormente, se presenta un estudio sobre el glicerol, sus características químicas y valorización general.

1.1. Biodiesel en el mundo.

Las reservas finitas de materias primas de combustibles fósiles han fomentado actividades intensivas de investigación para el desarrollo de sustitutos y aditivos para combustibles como el biodiesel, bioetanol o bioquerosen. Debido a su origen a partir de biomasa, tienen la gran ventaja de una menor huella de carbono que los combustibles derivados de los recursos fósiles. Sin embargo, desde un punto de vista económico, todavía no es posible producir ninguno de estos biocombustibles de manera competitiva. A pesar de esto, las decisiones políticas de diferentes países, han impulsado la producción de combustibles a partir de recursos biológicos con el fin de poder cumplir con los objetivos de reducción de CO₂ fijados por el protocolo de clima de Kyoto (United Nations, <http://unfccc.int>). Por ejemplo, la Unión Europea ha previsto un aumento progresivo de la proporción obligatoria de bioetanol mezclado en gasolina y de biodiesel mezclado en el combustible diesel.

La capacidad de producción de biodiesel se está expandiendo en todo el mundo. A modo de ejemplo, podemos tomar la producción durante la década que abarca 2008 al 2018. Los EE.UU. produjeron 2,3 millones de toneladas de biodiesel, mientras que la UE produjo 7,8 millones de toneladas al inicio de la misma (Katryniok, 2010). Al final de la década evaluada, en el 2018, la producción de biodiesel fue para la UE de 11,0 millones de toneladas (European Biodiesel Board.) mientras que para los EE.UU fue de 8,6 millones de toneladas (U.S. National Biodiesel Board.). En diez años se observó un incremento en la producción de biodiesel en EE.UU de un 274%, mientras que en el mismo período se observó para la UE un incremento de 41% (**Figura 1.1.**).

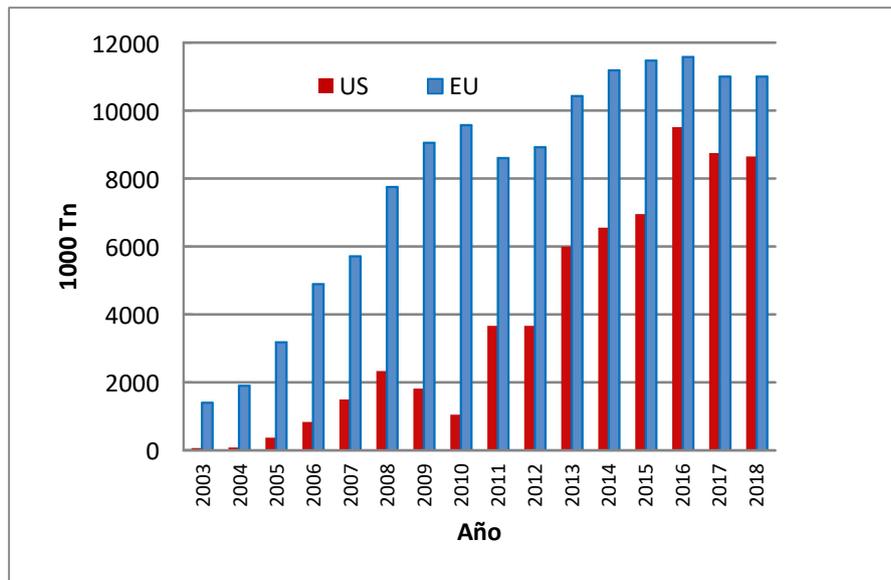


Figura 1.1. Evolución comparativa de las cantidades de biodiesel producido por la UE y los EE.UU (U.S. National Biodiesel Board y European Biodiesel Board).

Se prevé, según un estudio realizado por la Organización para la Cooperación de Desarrollos Económicos (OCDE) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), que la demanda de cereales, aceites vegetales y caña de azúcar como insumos para la producción de biocombustibles crezca de manera mucho más moderada en la próxima década comparada con el crecimiento que tuvo durante la década pasada. Mientras que en los 10 últimos años el aumento de los biocombustibles generó una demanda adicional de cereales de más de 120 millones de toneladas (Mt), sobre todo de maíz, durante los próximos 10 años se espera que este crecimiento sea prácticamente nulo. En los países desarrollados, es poco probable que las políticas vigentes impulsen un crecimiento mucho mayor. Por consiguiente, el incremento de la demanda futura provendrá en su mayoría de los países en desarrollo, varios de los cuales han introducido políticas que favorecen el uso de biocombustibles, como Brasil, Argentina e Indonesia. Por otro lado, el consumo de biocombustibles puede verse también favorecido por el incremento en la demanda de países como China e India. Además, se encuentra en investigación su uso en aviación y marina, que si se obtienen resultados favorables podría incrementar su consumo por la incorporación del biocombustibles en dichos transportes.

Actualmente, la demanda de biocombustible se mantiene constante debido a las normativas obligatorias vigentes y a los precios del petróleo crudo relativamente

moderados. Por otro lado, varios países anunciaron en 2017 decisiones políticas públicas para estimular la demanda de biocombustibles. Esto hizo que el precio de biodiesel subiera en ese año un 8%.

La evolución del biocombustible es muy sensible a los cambios de políticas, así como la demanda general del combustible para transporte, que a su vez depende del precio del petróleo crudo. Por consiguiente la relación entre el precio del petróleo y el biocombustible es muy compleja y evidentemente es susceptible a los cambios en el entorno político.

1.2. Biodiesel en la Argentina.

Como hemos mencionado anteriormente, los dos mercados internacionales más grandes para el biodiesel son Estados Unidos y la Unión Europea. Esto se debe a que, en dichos lugares, como así también en nuestro país, existe una legislación de corte obligatorio, lo que implica mezclar el gasoil con biodiesel en un determinado porcentaje.

Para los países productores como Argentina, el ingreso a este tipo de mercados es clave por una sencilla razón: con los altos precios en la elaboración de biodiesel, de no existir normas que establezcan un contenido mínimo de biocombustibles, es difícil que las refinerías los utilicen por sí solas. Sin esta demanda generada por ley, sería para la Argentina complicado poder exportar el biocombustible que produce.

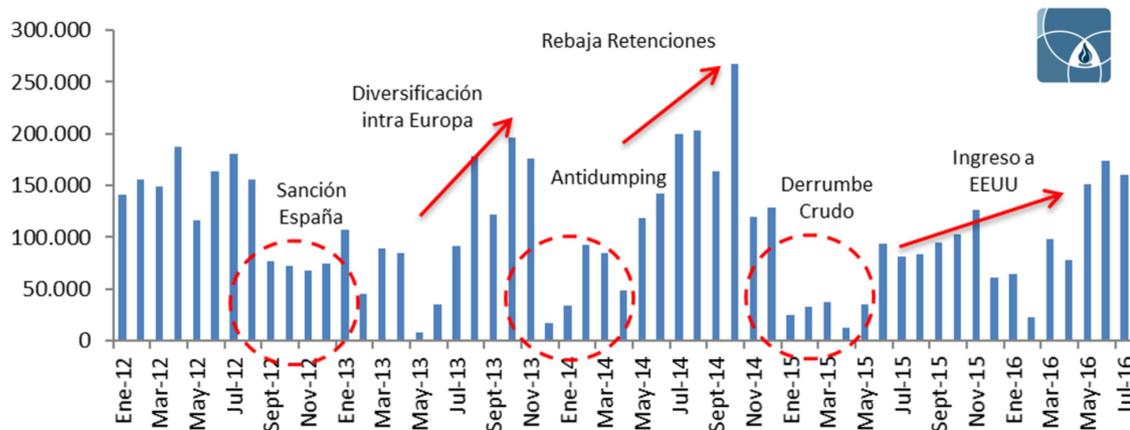


Figura 1.2. Exportaciones de biodiesel de la Argentina en toneladas. Fuente: Observatorio Económico Social, UNR, N° 34 (2016).

Estudiando las exportaciones de biodiesel de la Argentina en los últimos años, en la **Figura 1.2.** puede observarse tres grandes caídas de las mismas. La primera caída se da tras la estatización de YPF. En ese entonces, el gobierno de España impuso una sanción al biodiesel argentino, eliminando a las empresas nacionales de la lista de potenciales abastecedores del mercado. Previo a la estatización, España era el principal destino de las exportaciones del biodiesel local, lo que llevó a una merma considerable en las ventas externas. Sin embargo, meses después la industria ya había diversificado sus exportaciones a otros países, aunque siempre dentro de la Unión Europea, mercado con corte obligatorio, como principal destino.

Fue a fines de 2013 cuando llegó el golpe más duro para la industria nacional, por los aranceles antidumping que impuso la UE, que impidió al país continuar con las exportaciones de biodiesel. En el año 2014 no se observó decaimiento en la producción debido a los beneficios fiscales dispuestos ese año (dados por una reducción a la mitad de las retenciones a la exportación y la exención del pago de los impuestos internos) y la entrada en vigor de la obligación de aumentar el corte al 10% a partir de febrero de 2014 (SECRETARIA DE ENERGIA, 2014).

Según datos provistos por la Secretaria de Energía, en el año 2016 se produjeron 2,65 millones de toneladas de biocombustible, de las cuales se exportaron 1,62 millones de toneladas, siendo en ese año EEUU el principal país en recibir dicho biocombustible. En 2017, se produjeron 2,80 millones de toneladas, registrándose ventas al exterior por 1,68 millones de toneladas, superando por muy poco al 2016. De esta cantidad, 1,03 millones de toneladas fueron a Estados Unidos, en tanto que el resto, 650.000 toneladas, fueron a Europa. En agosto de 2017, EEUU aplicó aranceles de 57% al biodiesel argentino y luego en noviembre de ese mismo año lo subió al 70%. En septiembre de ese año, Europa bajó los aranceles del 24,6% que había impuesto contra el producto argentino a un nivel de entre el 4,5 y el 8,1%, esto permitió al país compensar parte del bloqueo realizado por EEUU. En diciembre 2017 el Gobierno Argentino, eliminó las retenciones móviles que estaban en 0% para llevarlas a un esquema fijo del 8% a partir del 1° de enero de 2018.

En ese año, de acuerdo a datos provisorios proporcionados por la Secretaría de Energía de la Nación, la producción de biodiesel de la República Argentina presentó

una merma respecto al año anterior, ya que produjo 2,4 millones de toneladas (un 15% menos que el año anterior). Además, sería la segunda producción más baja desde el año 2014. En cuanto a los destinos de las exportaciones de biodiesel, del análisis de los datos proporcionados por la Secretaría de Energía se desprende que de las 1,4 millones de toneladas enviadas al exterior en el año 2018, el 54,2% fue adquirida por los Países Bajos. El siguiente comprador, en orden de importancia, fue la República de Malta, a donde fueron el 31,2% de lo despachado. Luego se ubican Bélgica y Canadá, que adquirieron el 6,4 y 6,1% de las exportaciones argentinas de biodiesel, respectivamente. El restante 1,9% de las exportaciones se distribuye principalmente entre Perú, Taiwán y Suecia, aunque éstos últimos con menor participación.

En el 2019 la producción de biodiesel fue de 2,1 millones de toneladas, exportándose 1 millón de toneladas teniendo como destino Países Bajos, Bélgica, Canadá y Malta. Los mercados de Estados Unidos y Perú se encuentran prácticamente cerrados debido a la existencia de barreras arancelarias extraordinarias muy elevadas. En el año 2020, según informó la Secretaría de Energía, se elaboró solamente 1,1 millones de toneladas, debido al contexto de pandemia muy complicado para el sector. Solamente pudo exportarse 600.000 toneladas teniendo prácticamente como único destino los Países Bajos.

En la actualidad, y ya comenzando a salir de la pandemia, la situación se ve agravada por la guerra entre Rusia y Ucrania. El conflicto bélico entre ambos países ha generado problemas en los mercados energéticos, en especial del gas y petróleo. Como Ucrania es un gran productor de cereales y oleaginosas, el mercado interpretó que su oferta se verá restringida y, consecuentemente, los precios de la soja y el maíz en Chicago registraron incrementos abruptos. El problema es que este aumento de costos para los productores locales de biodiesel y bioetanol no puede ser trasladado a precios sin el aval de la Secretaría de Energía. Por otro lado, la suba del petróleo, también debido a la guerra, que comenzaba a tornar más competitivo el biocombustible, no pudo gozar de este beneficio por el salto en los granos y el aceite.

No obstante esto, en el país se debió importar 0,60 millones de toneladas de combustible fósil, solamente en el mes de febrero 2022. La agroindustria argentina

está en condiciones de responder a este importante desafío a través de una sustitución rápida de importaciones de combustibles utilizando los biocombustibles.

Por estas y otras razones, más allá del corte obligatorio vigente del 5%, un paliativo a este problema podría ser permitir que las empresas mezcladoras puedan usar biodiesel con un mayor corte y así poder disminuir las importaciones del gasoil, fomentando el trabajo local y además favoreciendo la disminución de la emisión de carbono por el reemplazo del uso de combustibles fósiles por biocombustibles provenientes de biomasa.

1.3. Producción de biodiesel

Según las normas ASTM PS 121/1999 y D 6751:2002, el biodiesel puede ser definido como un combustible alternativo constituido por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de recursos renovables, como por ejemplo, aceites vegetales o grasas animales, para ser utilizados en motores diesel.

Los aceites naturales no se pueden utilizar en los motores diesel convencionales sin realizar modificaciones. Para conseguir el biodiesel a partir de aceites naturales se suele realizar un proceso de transesterificación, mediante el cual se transforman las propiedades del aceite original en otras similares a las del combustible fósil, para un uso adecuado.

En base a su forma de utilización, el biocombustible es clasificado como:

- Combustible puro: 100 % biodiesel, denominado B100.
- Mezcla-base: compuesto por 20-30 % de biodiesel y el resto diesel derivado del petróleo, denominados B20-B30, respectivamente.
- Aditivo de combustibles derivados del petróleo en proporciones de 1-5 %, denominados B1 a B5, según la proporción de biodiesel que corresponda.

1.3.1. Ventajas del uso de biodiesel

El biodiesel es un combustible ecológico que posee grandes ventajas, sobre todo, medioambientales:

1.3.1.1. No contamina y es biodegradable: El biodiesel es un éster metílico generado a partir de aceites vegetales, algas o grasas de origen animal. No es contaminante ya que el CO₂ que se produce en su combustión, es el mismo que el que absorbieron las plantas o las algas de las que proviene durante su crecimiento. Además, el biodiesel es biodegradable (Costa Neto P., 2000) por lo que en caso de derrame y/o accidente no pone en peligro el suelo ni las aguas subterráneas.

1.3.1.2. Se produce a partir de materias primas renovables: aceites vegetales, vírgenes y reciclados, entre otros.

1.3.1.3. No contiene prácticamente azufre: Al contrario que en el combustible fósil, el biodiesel no contiene azufre, por lo que evita las emisiones de SO_x a la atmósfera (lluvia ácida o efecto invernadero).

1.3.1.4. No es tóxico: Al tratarse de un combustible vegetal, y a diferencia de los hidrocarburos, el biodiesel no contiene sustancias perjudiciales para la salud, como bencenos ni sustancias aromáticas cancerígenas, disminuyendo así el riesgo de enfermedades respiratorias y alérgicas (L. Schumacher, 2001).

1.3.1.5. Mejora la combustión: lo que conlleva una reducción de inquemados, y por tanto, de las emisiones de hollín y de monóxido de carbono.

1.3.1.6. No es una mercancía peligrosa: El punto de inflamación del biodiesel se encuentra por encima de 120°C por lo que se clasifica como mercancía no peligrosa. Por tanto, su almacenamiento, transporte y manipulación son seguros.

1.3.1.7. Alarga la vida de los motores de los vehículos: Su alto poder lubricante protege el motor de los vehículos reduciendo su desgaste, reduciendo el ruido que generan, así como los gastos de mantenimiento.

1.3.1.8. Utiliza las mismas instalaciones que las empleadas para el diesel derivado del petróleo: lo cual facilita económicamente su implementación.

1.3.1.9. Posibilita su propia producción en ciclo completo: (cosecha de oleaginosas, prensado de aceite, producción de biodiesel) reduciendo costos e intermediarios.

1.3.2. Desventajas del uso de biodiesel

1.3.2.1. Costos más elevados que los combustibles fósiles: éstos dependerán de la fuente de aceite utilizada en su elaboración.

1.3.2.2. Solidificación: a bajas temperaturas el biodiesel puede formar cristales que pueden obstruir los conductos del motor.

1.3.2.3. Degrada ciertos materiales: debido a sus propiedades solventes, el biodiesel puede ablandar y degradar materiales como el caucho natural y la espuma de poliuretano, por lo que es necesario antes de su utilización, realizar una serie de modificaciones de determinados componentes del motor, especialmente en vehículos viejos.

1.3.2.4. Contiene un 10% más de óxidos nitrosos que el gasoil mineral: Aunque el biodiesel es menos contaminante al realizar un balance general de gases de escape (SO_x y NO_x), el contenido de óxidos nitrosos es levemente superior al del gasoil. Estos compuestos también son precursores de la lluvia ácida.

1.3.2.5. Problemas de estabilidad: Posee una menor estabilidad a la oxidación que el diesel debido a que posee dobles enlaces y oxígeno en su molécula. Esto es importante a la hora de almacenar durante mucho tiempo el biodiesel, implicando un tiempo de vida útil máximo de 6 meses. La utilización de recipientes que contengan cobre, cinc o plomo puede afectar de manera muy negativa a la estabilidad del biodiesel, ya que forman gran cantidad de sedimentos.

Se trató de solucionar todos estos inconvenientes mediante el empleo de aditivos, mezclas biodiesel-gasoil y con catalizadores que disminuyen las emisiones de NO_x (Wang W., 2000) y (Costa Neto P., 2000).

1.4. Clasificación de los Biocombustibles:

Se acostumbra a definir a los biocombustibles en tres grupos: biocombustibles de primera generación, producidos de biomasa comestible, biocombustibles de segunda generación, los producidos de biomasa no comestibles y biocombustibles de tercera generación, los producidos a partir de nuevas tecnologías, tales como ingeniería genética.

A continuación, se muestra un esquema general del proceso de producción de biodiesel a partir de semillas de una especie oleaginosa (aceite vegetal) o de los aceites vegetales usados (AVU) y grasas animales para obtener los biocombustibles de primera generación (**Figura 1.3.**).

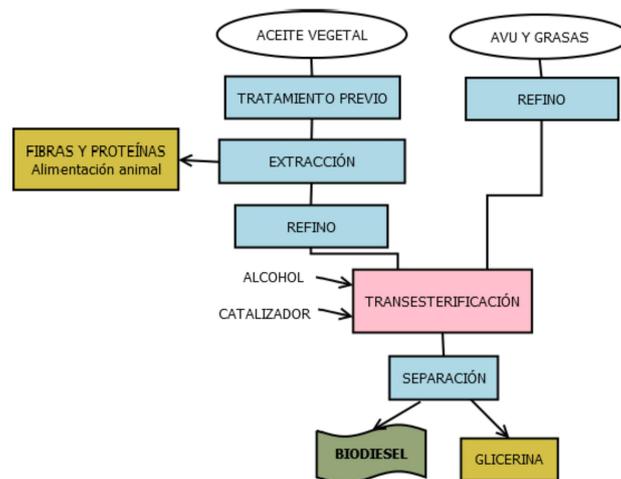


Figura 1.3. Diagrama del proceso de producción de biodiesel (Fuente: Modificado de European Biofuels Technology Platform 2008).

1.4.1. Preparación de las semillas antes de la extracción

1.4.1.1. Limpieza

Las semillas, al llegar a la industria, pueden contener elementos no deseados tales como tierra, barro, piedras, partículas metálicas u otros (cuerdas, trapos, etc.). Todos estos elementos deben ser separados antes de que la semilla pase a ser procesada, ya que su existencia puede originar daños en el proceso de extracción.

1.4.1.2. Secado

Esta tarea es importante para la correcta conservación de la semilla durante el almacenamiento y para que se realicen de manera óptima las operaciones posteriores a la extracción. En la mayor parte de los casos, se admite una humedad máxima del 8%.

1.4.1.3. Descascarillado

Las semillas de pequeño tamaño, como la colza, sésamo, etc. se manipulan sin descascarillar, ya que es una operación difícil y costosa. Cuando se trabaja con semillas de mayor tamaño, habrá que determinar un nivel de descascarillado óptimo, que será aquel en el que se valore la menor pérdida de aceite, ya sea en la porción de película que se adhiere a la cáscara, o el absorbido en la propia cáscara si la dejamos sin eliminar.

1.4.1.4. Molienda

Se ha demostrado que la extracción de aceite de una semilla oleaginosa, bien sea por métodos mecánicos o por métodos químicos, se realiza más rápidamente cuando la semilla se ha sometido previamente a una trituración o a una laminación. En el caso de las extracciones químicas, la trituración aumenta la superficie de contacto entre, por ejemplo, el hexano y la materia prima, por lo que circula mucho mejor por el lecho de extracción.

1.4.1.5. Acondicionamiento

El acondicionamiento se refiere al índice de humedad y a la temperatura que debe tener una semilla para conseguir una mayor eficiencia durante el proceso de extracción. Se ha determinado que una semilla oleaginosa que posee un bajo contenido en humedad (1-2%) libera aceite con mayor dificultad que cuando tiene cantidades de agua superiores (ej. 10%). Por otro lado, los tratamientos térmicos, además de regular la humedad de los granos, incrementan su plasticidad, aumentan la fluidez del aceite, coagulan las fracciones proteicas, inactivan las enzimas y destruyen los microorganismos patógenos.

1.4.2. Extracción

El proceso de extracción puede realizarse de forma mecánica, mediante disolventes químicos o mediante la combinación de ambas.

1.4.2.1. Extracción mecánica

La extracción mecánica se realiza generalmente a través de una prensa de expulsor también denominada de tornillo o extrusor, tal como se observa en la **Figura 1.4**. Esta prensa es un extractor mecánico continuo, donde se extrae el aceite de la materia prima en un solo paso, con una elevada presión.

Generalmente una prensa de tornillo consiste en una rosca helicoidal continua a la que se hace girar de forma concéntrica dentro de un cilindro estático perforado (denominado barril o jaula). El material se transporta a lo largo de la longitud del barril, y gracias al incremento de la presión, el aceite es expulsado y drenado a través de unos pequeños espacios o surcos que existen en el barril.

El material comprimido, o torta proteínica, se descarga en un extremo del barril y el aceite y algunos sólidos se recogen en la base de la prensa para una posterior clarificación, que se realizará o por filtrado o por decantación. Los rendimientos obtenidos con este tipo de extracción pueden llegar a ser superiores al 30%.



Figura 1.4. Un modelo de prensa para extracción de aceite.

1.4.2.2. Extracción química

La extracción del aceite se realiza con la ayuda de disolventes orgánicos: hexano, propano, fluidos supercríticos, etc. que tienen la capacidad de disolver las sustancias grasas. Este tipo de extracciones se realizan a temperaturas de unos 50°C con una relación 18:1 de disolvente respecto a la cantidad de semilla. Los rendimientos finales de la extracción química son del orden del 40% en peso.

1.4.2.3. Extracción mixta

Se obtiene mediante la combinación de las dos anteriores. Primero se realiza una extracción mecánica parcial que deja en la matriz un residuo de aceite de algo más del 20% en peso, y después se realiza una extracción química que aumenta el rendimiento hasta casi un 42% en peso.

Los subproductos de esta fase de la cadena de producción son el “*expeller*” en el caso de la extracción mecánica, las harinas en el caso de la extracción química y la harina desaceitada en el caso de la extracción mixta. Debido a sus altos contenidos de proteínas, carbohidratos y fibras, estos subproductos son usados, sobre todo, en la alimentación de animales, aunque la parte proteica del residuo puede valorizarse para la producción de energía térmica mediante combustión directa.

1.4.2.4. Otros tipos de extracciones

Se han desarrollado otro tipo de metodologías de extracción como alternativa a las anteriores con el fin de aumentar la eficiencia de los procesos, ya sea para disminuir sus costos, hacerlos más amigables, o disminuir la toxicidad de los solventes utilizados tradicionalmente. Entre las diferentes metodologías estudiadas (utilizadas, por ejemplo, en la extracción de lípidos de microalgas) caben destacar: (i) la exposición de las microalgas a ondas acústicas a baja frecuencia (ultrasonido) para la destrucción de la pared celular; (ii) extracción con fluidos supercríticos (SFE); (iii) extracción asistida por microondas que aprovecha la polaridad de las moléculas que componen las estructuras de los lípidos y proteínas; (iv) autoclavado que permite trabajar con la biomasa húmeda; (v) shock osmótico o (vi) extracciones enzimáticas (de Lucas Herguedas A. I., 2012).

1.4.3. Refino

Esta fase se realiza para mejorar la calidad de los aceites brutos (vegetales) antes de someterlos al proceso de transesterificación para obtener biodiesel. Primero, se realiza un centrifugado donde se separa el aceite de los residuos sólidos. Después, se desgoman con agua o ácido, eliminando los pigmentos, las ceras y los fosfatados. Por último, se realiza una neutralización física a través de temperaturas altas (240-260°C) y baja presión. También puede realizarse mediante procesos químicos, por ejemplo, una saponificación con hidróxido de sodio. De esta forma se reduce la acidez de los aceites.

Cuando la materia prima proviene de aceites y grasas usadas, las altas temperaturas (>150°C) deterioran los triglicéridos que van escindiéndose progresivamente en monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos y ácidos grasos libres, con el consiguiente incremento de acidez. Los aceites y grasas usados pueden alcanzar valores de acidez variable entre 2 y 15%, pero la acidez óptima para que un aceite sea transformado en biodiesel no puede superar un 4%. Para reducir la acidez de estos aceites se utilizan las siguientes técnicas:

1.4.3.1. Saponificación con hidróxido de sodio

Se utiliza esta técnica cuando la acidez del aceite usado es inferior o igual al 10%. El proceso requiere temperaturas de entre 60 y 80°C y posteriormente se realiza una centrifugación que separará los jabones. Por último se lleva a cabo la fase de desgomado, a través de agua o ácido.

1.4.3.2. Esterificación de los ácidos grasos

Si contamos con valores de acidez entre un 10% y un 15%, los ácidos grasos libres se convierten en ésteres metílicos por medio de una reacción que se realiza a elevadas temperaturas (250-260°C), altas presiones (0,5-0,6 MPa) y con catalizadores ácidos (ácido sulfúrico o fosfórico).

1.4.4. Transesterificación

Aunque podría obtenerse biodiesel a través de procesos como la pirólisis, las micro emulsiones o la esterificación, el método utilizado comercialmente es el de transesterificación o alcoholísis. La transesterificación se clasifica en dos tendencias: la transesterificación catalítica y la no-catalítica que, a su vez, constan de diferentes variantes como se muestra en la **Figura 1.5.**:



Figura 1.5. Diferentes variantes de transesterificación

En la actualidad, la variante más utilizada es la reacción catalítica en medio básico por sus altos rendimientos y por poseer unas condiciones operativas moderadas de presión y temperatura. Por tanto, y en líneas generales, se puede describir el proceso de transesterificación como la reacción química en la que el glicerol contenido en los aceites es sustituido por un alcohol ante la presencia de un catalizador.

El alcohol más utilizado en la producción de biodiesel es el metanol, aunque también se emplean etanol, alcohol isopropílico y butanol. La elección de un tipo u otro va a depender de factores tales como su contenido en agua, su precio, la cantidad de alcohol necesario para la reacción, la posibilidad de recuperación y reciclaje, su régimen de tasación y cuestiones ambientales relacionadas con las emisiones a la atmósfera.

En cuanto a los catalizadores, estos pueden ser de varios tipos:

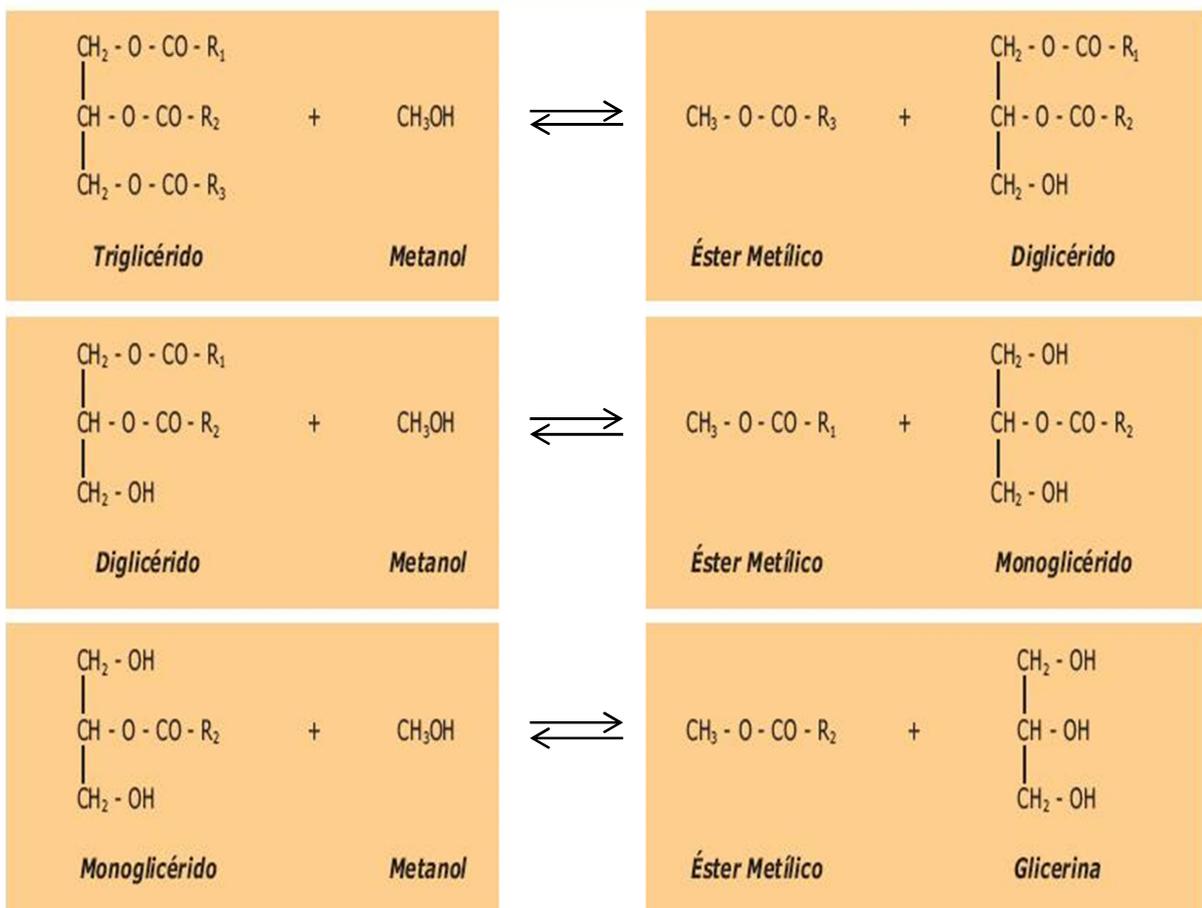
- Ácidos homogéneos: H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , RSO_3H
- Ácidos heterogéneos: Zeolitas, Resinas Sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2
- Básicos heterogéneos: MgO, CaO, Na/NaOH/ Al_2O_3
- Básicos homogéneos: KOH, NaOH
- Enzimáticos: Lipasas (Candida, Penicillium, Pseudomonas)

Los catalizadores homogéneos básicos que suelen utilizarse a escala comercial son la sosa caustica (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH). La ventaja del hidróxido de potasio es que la glicerina resultante del proceso es mucho menos tóxica que si se utiliza NaOH. A su vez, el KOH se disuelve mejor en metanol. Por el contrario, la ventaja de la sosa es su bajo precio y su fácil obtención y manipulación. Para ambos productos químicos se requiere un mínimo de pureza, que debería ser de al menos un 96% para la sosa caustica, y por encima del 85% para el hidróxido de potasio.

Los catalizadores ácidos resultan demasiado lentos en los procesos industriales de producción de biodiesel, utilizándose sobre todo para procesos de esterificación de los ácidos grasos libres. Por otro lado, los catalizadores enzimáticos todavía no representan una alternativa eficiente a los que se utilizan actualmente, ya que el precio de las enzimas es elevado, la velocidad de reacción es bastante lenta, y posee menores rendimientos que los obtenidos con los catalizadores homogéneos básicos. La

reacción química de transesterificación consiste en tres reacciones reversibles en las que un triglicérido se convierte consecutivamente en di glicérido, mono glicérido y glicerina, liberándose en cada una de ellas un mol de éster metílico (**Esquema 1.1.**).

Estequiométricamente se requieren tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, pero en la práctica se emplea un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia una mayor formación de éster.



Esquema 1.1. Reacción de transesterificación.

Durante este proceso hay que tener cuidado de que no se produzcan reacciones secundarias tales como la saponificación y la neutralización de ácidos grasos libres que reducirían el rendimiento del proceso dando lugar a jabones. Para ello, debe contarse con glicéridos y alcoholes anhidros (evaporando el exceso de humedad de los aceites antes de incluirlos en el proceso) y con bajas proporciones de ácidos grasos libres. Existen numerosas tecnologías, y combinaciones de éstas, para la obtención de

biodiesel. La elección de una tecnología u otra dependerá, sobre todo, de la capacidad de producción de la planta, siendo los procesos continuos más idóneos para las plantas de mayor capacidad y con una alimentación más uniforme del proceso, y los procesos discontinuos (o Batch) indicados para plantas de menor capacidad y diferente calidad de alimentación.

1.4.4.1. Proceso discontinuo

Es el método más sencillo para obtener biodiesel usándose proporciones de alcohol: triglicérido de 4:1. Las condiciones básicas de la reacción cuentan con temperaturas que oscilan entre 25°C a 85°C (habitualmente unos 65°C) e NaOH como catalizador más común (aunque también se utiliza KOH) en rangos que oscilan entre un 0,3% y un 1,5%. Esta reacción ha de realizarse con una agitación rápida para que se produzca una correcta mezcla del aceite, el catalizador y el alcohol en el reactor. Cuando la reacción está llegando a su fin, la velocidad de agitación disminuye para permitir la separación entre el glicerol y la fase éster. Con este método se pueden obtener rendimientos de entre un 85% y un 94% en un tiempo de entre 20 minutos y una hora. La **Figura 1.6.** muestra un esquema de este tipo de proceso. Algunas plantas, realizan una pequeña modificación sobre el mismo llevando a cabo reacciones en dos etapas, eliminando el glicerol entre ambas. Esto aumenta el rendimiento final hasta porcentajes superiores al 95%.

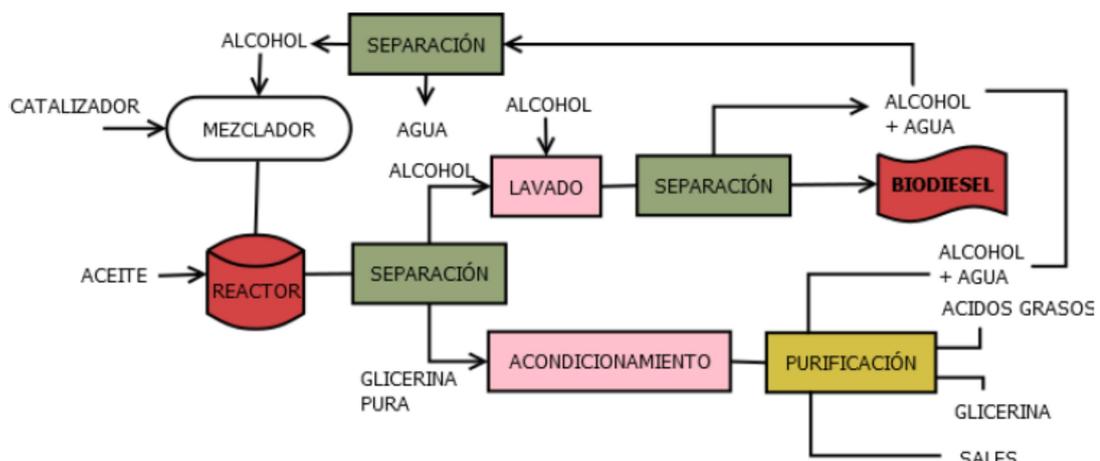


Figura 1.6. Transesterificación en procesos discontinuos (Fernández J.M., 2010).

1.4.4.2. Proceso continuo

Este proceso es una modificación del anterior y en él se utilizan varios reactores continuos de tanque agitado seguidos de tanques de sedimentación, buscando un aumento del rendimiento de la reacción. Por tanto, y como aparece reflejado en la **Figura 1.7.**, después de que el glicerol se ha decantado en una primera reacción, se vuelve a realizar una segunda reacción que será mucho más rápida. Aunque para lograr este proceso se requiere más tiempo, se puede alcanzar hasta un 98% de producto de reacción.

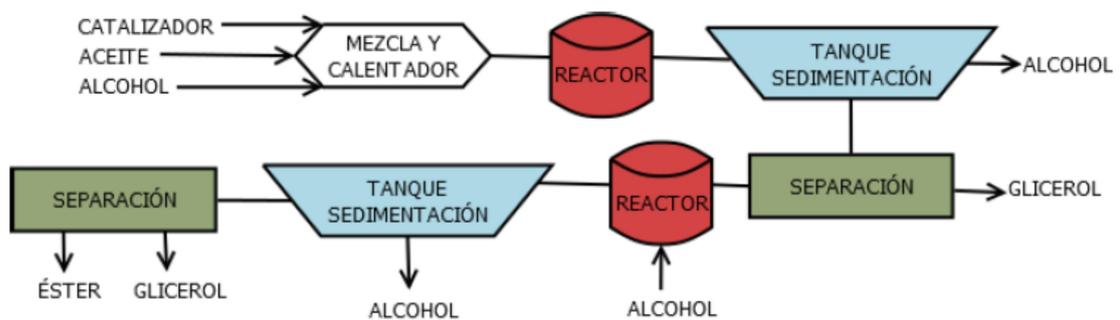


Figura 1.7. Transesterificación en procesos continuos (Fernández J.M., 2010).

1.4.4.3. Proceso con temperatura y presión elevadas

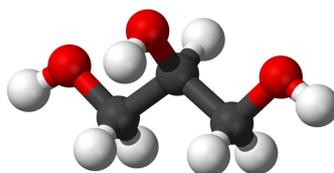
Este proceso es el más eficaz pero el más caro, por lo que sólo se utiliza para producciones industriales de volúmenes muy grandes (>25.000 t/año). Consiste en una reacción en continuo con temperaturas que alcanzan los 220°C y presiones de hasta 50 MPa. Como catalizador se utiliza el ácido fosfórico y se obtienen valores de acidez de los aceites más bajos (<4%). Después de producirse la transesterificación, se realiza un tratamiento del exceso de la reacción y del glicerol mediante una refinación fisicoquímica, una purificación por destilación en vacío, y un blanqueo con carbones activos.

1.5. El glicerol

La transesterificación de triglicéridos extraídos de semillas oleaginosas (soja, colza, etc.) con metanol, como se ha mencionada antes en el presente capítulo, produce biodiesel. El principal subproducto de este proceso es el glicerol crudo, el cual representa aproximadamente un 10 % en peso del aceite vegetal (Dasari, M. A., 2005). El glicerol de alta pureza es un producto industrial de elevada importancia encontrando aplicaciones en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, etc. Sin embargo, la refinación del glicerol crudo es costosa y depende de la economía de la escala de producción y/o de las facilidades disponibles para su purificación (Pachauri N., 2006). Por lo tanto, la demanda actual de glicerol no puede compensar su producción. En consecuencia, se deben encontrar nuevos procedimientos eficientes para su transformación en derivados valiosos.

1.5.1. Su Historia

El glicerol, 1,2,3-propanotriol, cuya fórmula estructural y empírica se muestra en el **Esquema 1.2.**, ha sido un producto químico conocido por más de dos siglos. Fue descubierto en 1783 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele en el tratamiento de aceites naturales con materiales alcalinos. Se dio cuenta de la formación de un líquido que al probarlo tenía un sabor muy dulce. Scheele publicó sus resultados de investigación bajo el título "Experimento sobre un material especial de azúcar procedente de los aceites y las grasas". Sin embargo, el descubrimiento no tuvo un impacto importante en la investigación científica o en el uso industrial por un largo tiempo. El nombre "glicerol" fue dado en 1811 por el químico Michel Eugene Chevreul, que proviene de la palabra griega "glykos" que significa dulce.



Esquema 1.2. Fórmula empírica y estructural del glicerol.

1.5.2. Usos

El glicerol presenta propiedades antimicrobianas, emolientes, humectantes, y plastificantes. Además puede actuar como solvente, edulcorante y como agente de tonicidad. Esto hace que el mismo se utilice en una variedad de formulaciones farmacéuticas incluyendo preparaciones orales, óticas, oftálmicas, tópicas y parenterales. En formulaciones farmacéuticas tópicas y cosméticos, se usa primariamente por sus propiedades emolientes y humectantes. En formulaciones parenterales, actúa como solvente de principios activos y excipientes (Spiegel A.J., 1963). En soluciones orales, se emplea como solvente, agente edulcorante, antimicrobiano y viscosante. En formulaciones orales interviene como agente plastificante de la gelatina en la producción de cápsulas y supositorios (Kumar V., 2001). Con estas mismas aplicaciones se lo emplea en la industria alimenticia. Cuando es usado como excipiente o aditivo en los alimentos, el glicerol no está asociada a ningún efecto adverso y está considerada como un material no tóxico y no irritante (Rowe R., 2006). En la industria cosmética, se lo utiliza para el cuidado del cabello y de la piel, en jabones y cremas dentales. Y en la industria tabacalera, se lo utiliza por sus propiedades humectantes lo que permite que el cigarrillo mantenga su humedad justa. Entre otros usos pueden mencionarse: lubricante de maquinarias específicas; fabricación de explosivos, como la nitroglicerina; anticongelante, debido a que baja el punto de fusión del agua por el descenso crioscópico y debido a su alta viscosidad el glicerol puede utilizarse como un suavizante en resinas y plásticos. En la **Figura 1.8.** se muestra la distribución del consumo de glicerol por sectores / aplicaciones (Katryniok, 2010).

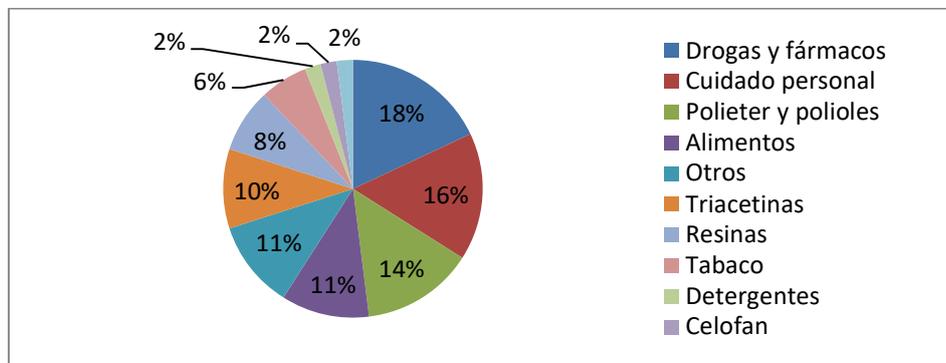


Figura 1.8. Distribución del consumo de glicerol por sectores / aplicaciones (Katryniok, 2010).

1.5.3. Rutas de conversión del glicerol

El glicerol crudo (glicerina) obtenido de la producción de biodiesel presenta un porcentaje de glicerol que puede rondar, en general, entre los 80-85% de pureza. El glicerol puro/refinado ronda entre un 99,1-99,8% de pureza. Es este último el que se utiliza en las industrias antes mencionadas.

En la actualidad, el glicerol derivado de la producción de biodiesel está inundando el mercado. Como se mencionó anteriormente, una tonelada de biodiesel produce cerca de 110 kg de glicerina (~ 10% en peso) o alrededor de 100 kg de glicerol puro. Por supuesto, esto influye sustancialmente en el precio del glicerol; mientras que el precio de glicerol purificado se movió en el rango de 1000 a 1300 € por tonelada entre 2000 y 2003, de 2004 a 2006 se redujo a 700 a 500 € por tonelada (Behr A., 2008). En la actualidad se encuentra a 500 € por tonelada (Walgode P. M., 2020). Además del glicerol de alta calidad, hay una gran cantidad de glicerol impuro disponible en el mercado a precios muy bajos. Debido al gran excedente de glicerol que se generó, el precio del glicerol crudo disminuyó de 500 €/ton en 2001 a 100€/ton en 2011 (Quispe C.A., 2013). En la actualidad se encuentra aproximadamente a 300 € por tonelada (Walgode P. M., 2020). Esta caída en el precio del glicerol ha resultado en un aumento en el costo de producción de biodiesel.

Dependiendo del proceso utilizado para la escisión de los ácidos grasos, el glicerol crudo además de contener glicerol, posee agua, metanol, restos de ácidos grasos así como diversos compuestos inorgánicos y orgánicos denominado 'MONG', que denota 'materia orgánica no Glicerol'.

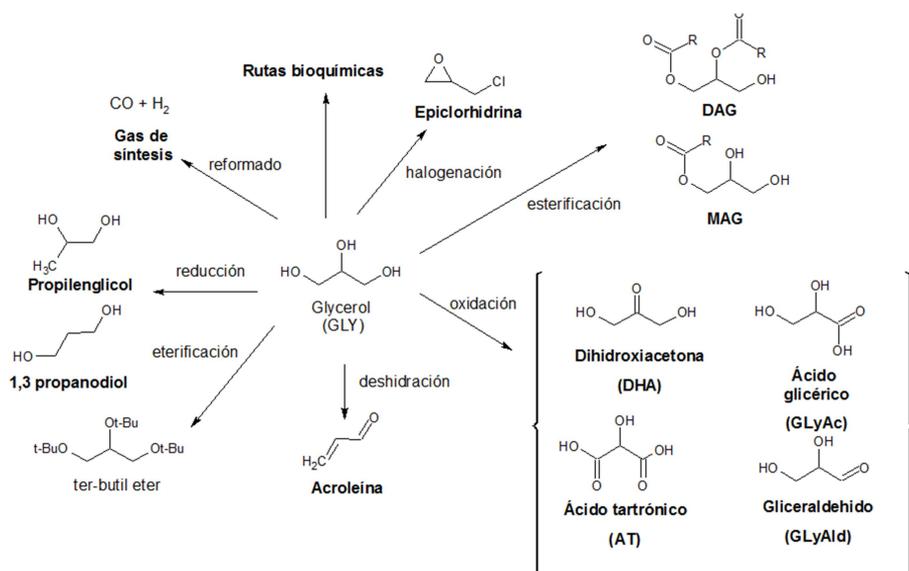
Como consecuencia, en la mayoría de los casos, el glicerol crudo debe ser purificado mediante una etapa de destilación muy costosa antes de su uso posterior, para cumplir los requisitos de los procesos de bajo contenido de agua. La proporción de glicerol que es refinada está disminuyendo de manera constante, debido al alto costo de la etapa de destilación, junto con un rápido crecimiento de la cantidad de glicerol crudo producido, y también (principalmente) debido a la ausencia de cualquier mercado capaz de absorber la sobreproducción masiva. De hecho, un aumento en el precio del glicerol - junto con una demanda sostenible y significativa - se traduciría

automáticamente en una disminución de los costos de producción del proceso de transesterificación, que hasta ahora tiene que ser compensada totalmente por las ventas de biodiesel (Haas M.J., 2006). Por lo tanto, nuevas formas económicas de la utilización de glicerol se deben desarrollar con el fin de aumentar sustancialmente la demanda y el precio del glicerol crudo, y por lo tanto para asegurar la sostenibilidad del sector del biodiesel (Pagliaro M., 2010).

Hoy en día, el glicerol crudo que no está refinado es generalmente quemado, lo cual debe ser considerado como una pérdida de una materia prima orgánica potencialmente muy útil. También puede ser utilizado para alimentar biodigestores, cuando la materia prima que alimenta los mismos es pobre en carbono, esto produce un aumento en la producción de metanol. De todas maneras el porcentaje de glicerol crudo usado es muy bajo, de apenas 1%.

El glicerol es una molécula con un gran potencial de funcionalización que ofrece numerosas oportunidades para las conversiones químicas o bioquímicas para la producción de productos químicos de valor agregado. Desde un punto de vista técnico, la estructura y propiedades multifuncionales del glicerol permite que se adapte a diferentes vías de reacción como se muestra en el **Esquema 1.3** (Katryniok, 2010).

Aquí se demuestra que la conversión de glicerol a hidrógeno o gas de síntesis puede contribuir aún más a la utilización de fuentes limpias de energía renovable. Es evidente que un número muy grande de productos químicos podrían derivar del glicerol.

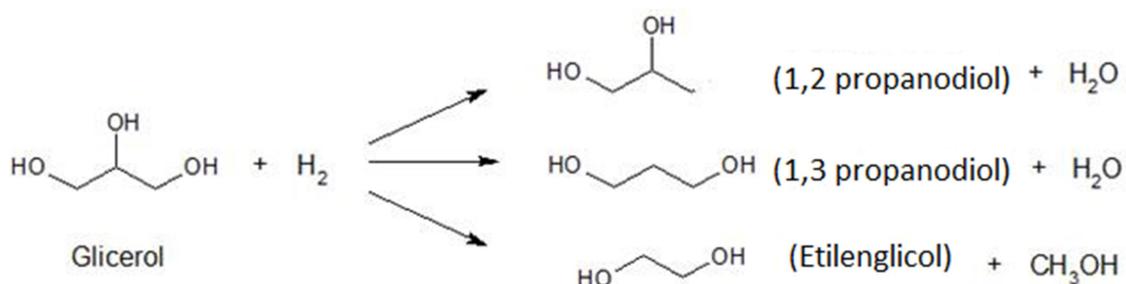


Esquema 1.3. Los procesos de conversión catalítica de glicerol en productos químicos útiles (Katryniok, 2010).

A continuación se nombran y se explican una serie de reacciones, algunas de ellas se encuentran en proceso de investigación, que permitirían aprovechar el glicerol producido a gran escala:

1.5.3.1. Hidrogenólisis selectiva de glicerol

La hidrogenólisis es una reacción química catalítica en la que se rompe un enlace químico en una molécula orgánica con la adición simultánea de un átomo de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes. A través de la hidrogenólisis selectiva de glicerol en presencia de catalizadores metálicos y de hidrógeno, se podría obtener 1,2- propanodiol (1,2-PD), 1,3-propanodiol (1,3-PD), o etilenglicol (EG) según se observa en el **Esquema 1.4**. La hidrogenólisis catalítica de glicerol es una ruta alternativa para aumentar la rentabilidad de las plantas de producción de biodiesel, ya que en la actualidad estos compuestos se producen industrialmente, principalmente mediante el uso de fuentes no renovables (Zhou C., 2008).



Esquema 1.4. Reacciones de conversión del Glicerol a propilenglicol y etilenglicol.

El propilenglicol (1,2-PD), es un diol de tres carbonos con un centro estereogénico en el átomo de carbono central. Es un producto químico importante de mediano valor, con un crecimiento anual del 4% en el mercado. Se utiliza para resinas de poliéster, detergentes líquidos, productos farmacéuticos, cosméticos, humectantes para tabaco, sabores y fragancias, cuidado personal, pinturas, alimentos para animales, anticongelante, etc. Tradicionalmente, es producido por la hidratación del óxido de propileno, obtenido del propileno, ya sea por el proceso clorhidrina o el proceso de hidroperóxido. Ha habido una rápida expansión del mercado del 1,2-PD como agente anticongelante y de deshielo, a causa de la creciente preocupación por la toxicidad de

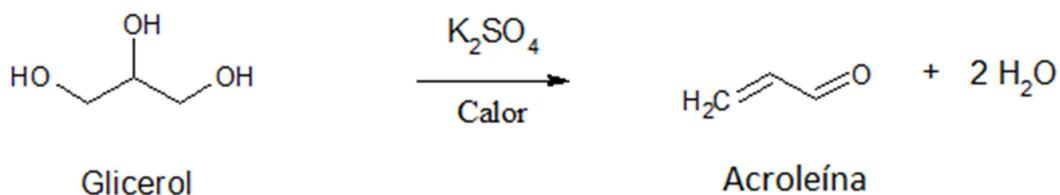
los productos a base de etilenglicol en los seres humanos y los animales (Kong P. S., 2016).

El 1,3-PD es también una especialidad química de alto valor, que se utiliza principalmente en las fibras de poliéster, películas y recubrimientos. El 1,3-PD se copolimeriza con ácido tereftálico para producir el SORONA® poliéster de DuPont o CORTERRA® de Shell, que tiene propiedades únicas en términos de resistencia química, estabilidad a la luz, la recuperación elástica y capacidad de teñido (Caley P. N, 1967) y (Zimmerman D., 1974). El 1,3-PD actualmente se produce catalíticamente a partir de derivados de petróleo tales como óxido de etileno (ruta Shell) o acroleína (ruta Degussa-DuPont). La baja eficiencia de conversión del proceso de acroleína, así como la naturaleza peligrosa de la misma, ha estimulado un gran interés en la producción de 1,3-PD de otras fuentes químicas, especialmente glicerol.

Otro importante diol, es el etilenglicol, derivado principalmente de etileno, se lo utiliza como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores de combustión interna, como difusor del calor, mezclado con agua para los procedimientos de deshielo y antihielo de los aviones comerciales, para fabricar compuestos de poliéster, y como disolvente en la industria de la pintura y el plástico.

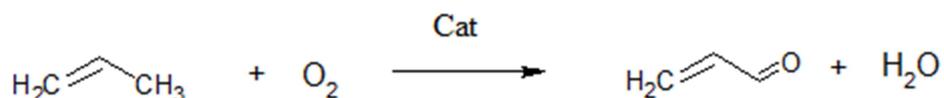
1.5.3.2. Deshidratación catalítica de glicerol

Otro uso que se le otorgó al glicerol es la formación de acroleína. Es bien conocido que el calentamiento de glicerol induce su descomposición a acroleína y agua, con una cierta cantidad de subproductos, tal como se muestra en el **Esquema 1.5**. La acroleína puede ser utilizada principalmente para la producción de D,L-metionina (aminoácido esencial que se usa como complemento en la alimentación animal) y ácido acrílico (usado en la fabricación de acrilatos). De acuerdo con sus propiedades físicas, este polímero puede ser clasificado como súper absorbente, y puede ser utilizado en productos de higiene, como pañales. A su vez la acroleína se utiliza como biocida acuático, controla algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos.



Esquema 1.5. Formación de acroleína a partir de Glicerol.

Industrialmente la acroleína se produce a partir de un proceso petroquímico catalítico basado en la oxidación de propileno sobre un complejo catalizador multicomponente basado en BiMoO_x , tal como se observa en el **Esquema 1.6.** (Cui Y., 2014).



Esquema 1.6. Síntesis industrial de acroleína a partir de propileno.

La selectividad alcanzada en este proceso es cercana al 85% con una conversión del 95% (Keulks G. W., 1978). Considerando los problemas de agotamiento de la materia prima petroquímica, poder reemplazar la elaboración con un recurso sostenible como es el glicerol lo hace cada vez más competitivo, sin mencionar su efecto positivo en términos de impacto climático. Dentro de este contexto, una producción masiva de acroleína con recursos biológicos y sostenibles es un desafío importante, que ha sido aceptado por investigadores académicos e industriales.

1.5.3.3. Pirólisis y gasificación de glicerol

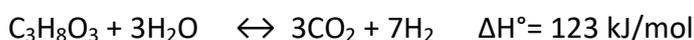
El proceso de pirólisis produce combustibles líquidos a bajas temperaturas (400-600°C) y productos gaseosos a altas temperaturas (>750°C). La gasificación es un proceso relacionado con la pirólisis, pero la principal diferencia entre ambos procesos es que la gasificación se lleva a cabo en presencia de oxígeno, en forma de aire o vapor.

Los principales productos de reacción pueden ser alcanos, olefinas, alcoholes, gas de síntesis y fuente de hidrógeno.

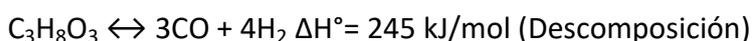
La producción de H₂ a partir de glicerol, se ha llevado a cabo mediante diversos procesos de reformado, como reformado en fase acuosa, pirólisis, reformado con vapor, oxidación parcial y reacciones de reformado en seco. En aplicaciones industriales a gran escala, los catalizadores a base de Ni, han sido reportados como los más usados para las reacciones de reformado, ya que estos catalizadores están fácilmente disponibles, son económicos y poseen alta actividad catalítica. En un trabajo reciente, Roslan y colaboradores (Roslan N. A., 2019) han resaltado los últimos hallazgos sobre los procesos termoquímicos basados en catalizadores de Ni, en reacciones de reformado del glicerol para producir hidrógeno y gas de síntesis. La combinación de Ni con otros metales de transición, como por ejemplo, Cu, Fe y Co formando catalizadores bimetálicos, dan como resultado diferentes rendimientos catalíticos basados en su naturaleza individual. Por ejemplo, las excelentes propiedades redox del Fe han reducido con éxito el efecto del coque y eliminado la deposición de carbono (Bian Z., 2017). Por otro lado, la alta afinidad por el oxígeno que posee el metal Co mejora la adsorción de especies de oxígeno en las aleaciones Ni-Co, lo que dificulta la unión del carbono en la superficie del catalizador (Chen J., 2017), mejorando la performance de este sistema.

El reformado por vapor es la reacción más comúnmente utilizada por la industria para producir H₂. Teóricamente, en el reformado de vapor del glicerol, el vapor de agua reacciona con glicerol para producir principalmente monóxido de carbono (CO), CO₂ e H₂. El proceso es la ruta de conversión más favorable ya que la eliminación directa de H₂ del agua aumenta la selectividad y el rendimiento del producto.

La reacción general de reformado con vapor del glicerol es la siguiente:



También puede ocurrir la descomposición del glicerol y la aparición de especies carbonosas dependiendo de las condiciones de reacción, las reacciones serían:

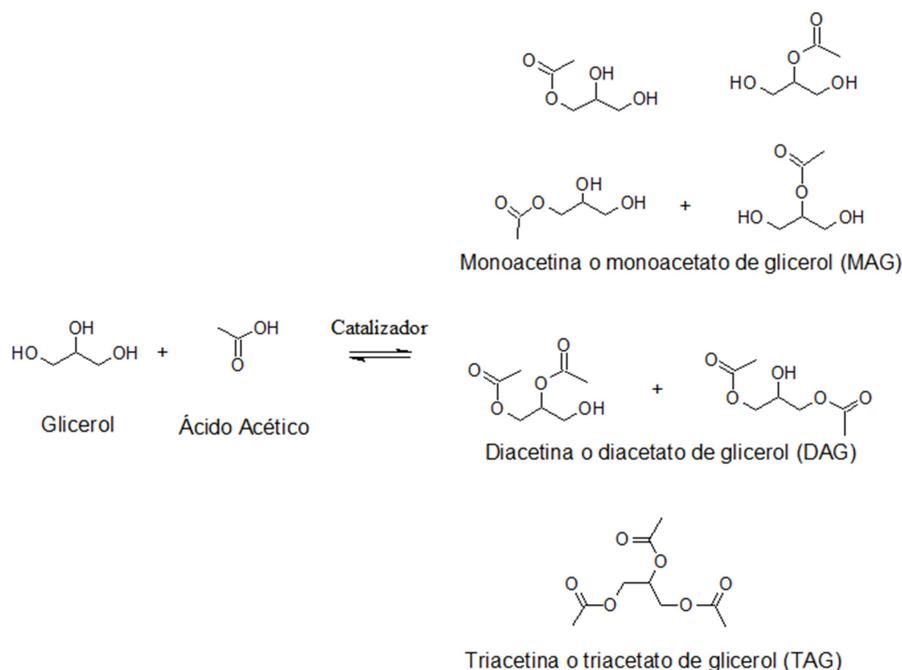


1.5.3.4. Transesterificación selectiva y esterificación del glicerol

Los monoglicéridos (MG) y ésteres de poliglicerol (PEG) se componen de una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica, que les dan características detergentes. Es bien conocido que los monoglicéridos y sus derivados tienen amplias aplicaciones como emulsionantes en los alimentos y en las industrias farmacéutica y cosmética.

La esterificación de glicerol con ácido acético o anhídrido acético puede producir monoacetina (MAG), diacetina (DAG) y triacetina (TAG), y todos tienen una amplia gama de aplicaciones. El ácido acético es un agente acetilante de preferencia por su bajo costo y su baja toxicidad, aunque sea menos reactivo que el anhídrido acético.

La monoacetina (MAG) se utiliza como materia prima en la producción de explosivos, polvos sin humo y / o aditivos alimentarios. La diacetina (DAG) es un agente suavizante ampliamente utilizado, plastificante e intermedio en la preparación de lípidos estructurales. Además, la mezcla de MAG y DAG se puede aplicar como materia prima para producir poliésteres biodegradables o como emulsionantes en las industrias farmacéutica, alimentaria y cosmética (Rastegari H., 2015).



Esquema 1.7. Esterificación del glicerol con ácido acético (Jiang Y., 2019).

La reacción de esterificación del glicerol con ácido acético es una reacción exotérmica y reversible como se muestra en el **Esquema 1.7**. Esta es una reacción eficiente con ácidos homogéneos, aunque es sabido que dichos ácidos producen corrosión en los equipos, y como no son reciclables conllevan a la formación de desechos y contaminantes. Es importante la utilización de catalizadores heterogéneos para esta reacción. Hou y colaboradores han reportado en un trabajo reciente (Jiang Y., 2019) la utilización para esta reacción, de un catalizador a base de resinas fenólicas y funcionalizadas con una serie de grupos SO_3H -, donde obtuvieron una conversión del glicerol de 81,6% y una selectividad del 98,9% a MAG y DAG.

Sin embargo, como los tres grupos hidroxilo en el glicerol no difieren fuertemente en la reactividad, el producto de la esterificación directa o transesterificación de glicerol con catálisis ácida o básica es una mezcla de mono-, di- y triglicéridos y glicerol disuelto. Por tanto, es altamente deseable encontrar un proceso catalítico que pueda mejorar el rendimiento de los productos deseados.

1.5.3.5. Eterificación selectiva de glicerol

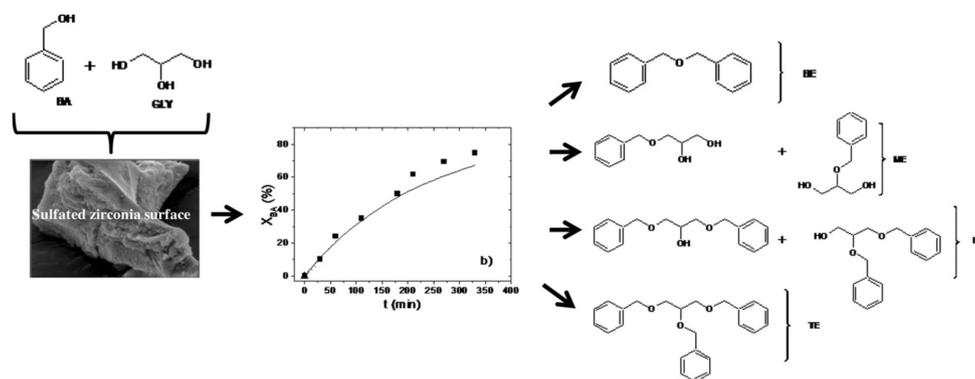
1.5.3.5.1. Eterificación selectiva de glicerol para productos químicos finos

Con respecto a la reacción de eterificación, la mono o di-eterificación selectiva de glicerol con alcoholes usando catalizadores ácidos, origina químicos con alto valor agregado, ya que podría convertirse en aditivos de combustible más valiosos o disolventes con propiedades adecuadas. Se puede convertir en componentes que contienen oxígeno ramificados por eterificación catalítica, ya sea con alcoholes (por ejemplo metanol o etanol) o alquenos (por ejemplo, isobuteno). Entre estos, éteres de terc-butilo tienen potencial para ser utilizados como aditivos de combustible diesel en gasolina y ofrecen una alternativa a los compuestos oxigenados, tales como éter metil-terc-butílico (MTBE) y acetato de terc-butil éter (ETBE), que se añaden a los combustibles actualmente (Wessendorf R., 1995).

Dependiendo del alcohol utilizado, la monoeterificación selectiva de glicerol también conduce a la producción de productos químicos de alto valor agregado que tienen una amplia gama de aplicaciones biológicas como antiinflamatorios, antibacterianos, antifúngicos, antitumorales, entre otros. Por lo tanto, se han

reportado en la literatura algunos ejemplos de la eterificación de glicerol con alcoholes de bencilo, propargilo y alilo que han dado como resultado la formación de los éteres correspondientes con rendimientos moderados (Gu Y., 2008).

En un trabajo más reciente, Jaworski y colaboradores estudiaron la eterificación del glicerol con alcohol bencílico (AB) utilizando zirconia sulfatada como catalizador heterogéneo para obtener mono (ME) y di (DE) bencil glicerol éter, tal como se muestra en la **Figura 1.8**. Los autores prepararon dos catalizadores ácidos sólidos modificando la zirconia con ácido sulfúrico a dos niveles de concentración: 1 y 2 M. Los principales productos de reacción fueron ME y DE, aunque también se observó la autoeterificación del alcohol bencílico para dar bencil éter (BE). Aumentando la relación Gly/AB la selectividad hacia bencil éter disminuye (Jaworski M. A., 2015).



Esquema 1.8. Eterificación de glicerol con alcohol bencílico (Jaworski M. A., 2015).

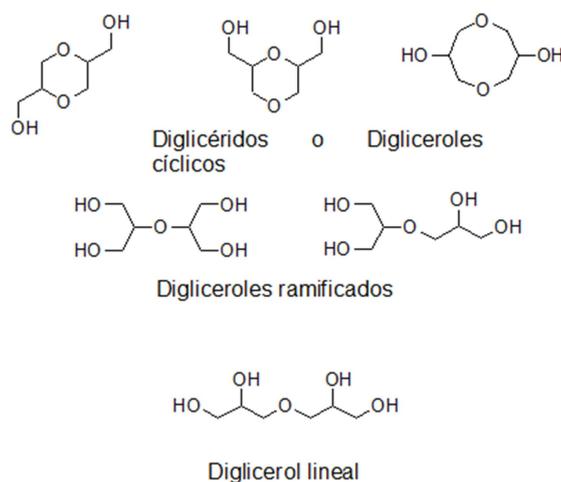
Siguiendo la misma línea, Chiosso y colaboradores (Chiosso M. E., 2020) estudiaron la eterificación de glicerol crudo obtenido de la producción de biodiesel industrial utilizando sistemas carbonosos como catalizadores funcionalizados con grupos $-SO_3H$ con alcohol bencílico. Se logró un desempeño catalítico muy bueno (97 % de conversión después de 360 min de reacción). La alta actividad se puede atribuir a la alta densidad de sitios ácidos ($6,4 \text{ mmol H}^+/\text{g}$). El monoéter 3-benziloxi-1,2-propanediol fue el producto principal de la reacción con una selectividad del 72 %.

1.5.3.5.2. Eterificación selectiva de glicerol para obtener poligliceroles

El glicerol ha desempeñado tradicionalmente un papel importante en la producción de varios tipos de polímeros, algunos de los cuales están disponibles comercialmente. Reacciones de eterificación del glicerol a oligómeros o poligliceroles (PG) que surgen

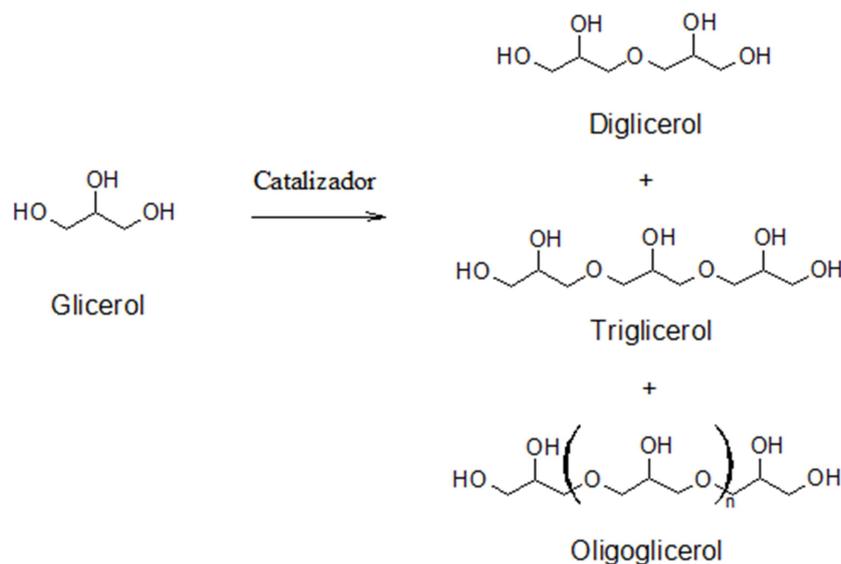
de hacer reaccionar el glicerol consigo mismo, actualmente está cobrando más importancia. Debido a la posibilidad de controlar su equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB), los poligliceroles y sus derivados, son moléculas de gran interés por sus muchas aplicaciones, como en productos cosméticos, polímeros, en las industrias alimenticias y farmacéuticas, lubricantes, plastificantes, estabilizadores, dispersantes y más recientemente como biomédicos y en sistemas de administración de fármacos (Behr, 2008) y (Yadav J.D., 2011).

La reacción implicada en la eterificación del glicerol es la condensación, en donde, en una primera etapa, dos moléculas de glicerol se unen para producir el oligómero más simple, el diglicerol como isómeros lineales, ramificados o cíclicos tal como se muestra en el **Esquema 1.9**.



Esquema 1.9. Isómeros cíclicos, ramificados y lineales de diglicerol, formados durante la eterificación del glicerol (Sivaiah M.V., 2012).

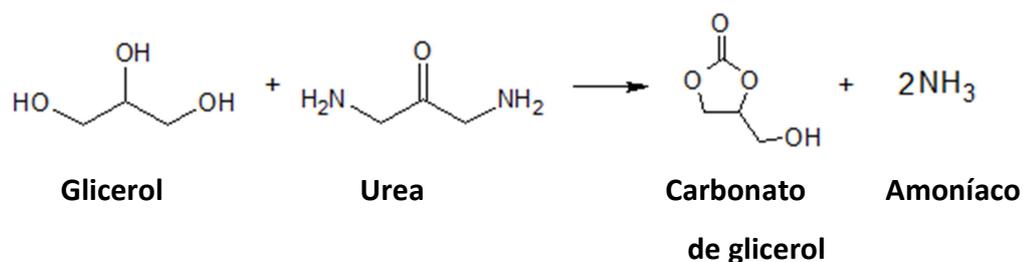
Luego, la reacción de condensación continúa, produciendo oligómeros tri, tetra y superiores como se muestra en el **Esquema 1.10**. El control de la polimerización del glicerol para producir selectivamente un oligómero deseado o una fracción deseada de poligliceroles de cadena corta sigue siendo un importante desafío científico que depende principalmente de las propiedades del catalizador empleado.



Esquema 1.10. Oligomerización catalítica del glicerol a poliglicerol (Sivaiah M.V., 2012).

1.5.3.6. Carboxilación de glicerol a carbonato de glicerol

La carboxilación de glicerol es otra forma de aprovechamiento de glicerol crudo para producir carbonato de glicerol. El carbonato de glicerol tiene excelentes propiedades, como baja toxicidad, buena biodegradabilidad y un alto punto de ebullición que lo hace un producto químico muy atractivo para una variedad de aplicaciones como solvente polar de alto punto de ebullición, un intermedio en síntesis orgánica (Shuit S.H., 2012) y en la síntesis de policarbonatos (Martins G. C., 2008) y poliuretanos (do Nascimento L. S., 2011). Además, también presenta un rol como componente de tensioactivos en pinturas, recubrimientos y membranas de separación de gases. Narkhede y colaboradores estudiaron la reacción de caboxilación del glicerol con urea utilizando un catalizador a base de ácido silicotúngstico anclado sobre zeolita H β que demostró tener una muy buena conversión de glicerol, llegando a un 68% con una selectividad a carbonato de glicerol de 75%, según se observa en el **Esquema 1.11.** (Narkhede N., 2016).



Esquema 1.11. Reacción de carbamilación del glicerol con urea para la obtención de carbonato de glicerol.

1.5.3.7. Oxidación selectiva del glicerol

Como se ha mencionado, el glicerol es una molécula altamente funcionalizada en comparación con los hidrocarburos, una alternativa ventajosa es utilizarlo como materia prima para la producción de derivados oxigenados valiosos. La oxidación de glicerol conduce a una ruta de reacción compleja en la que un gran número de productos tales como dihidroxiacetona (DHA), gliceraldehído (GlyHD), ácido glicérico (GlyAc), ácido tartrónico (TA), ácido glicólico (GlyCA), etc. podrían ser obtenidos. Como esta es la ruta de conversión elegida para investigar en la presente Tesis Doctoral, este ítem se tratará con más detalle en el capítulo siguiente.

1.6. Conclusiones parciales

El contexto actual de elaboración de biocombustibles es complejo. No sólo por la situación de pandemia en la que estuvo inmerso el planeta y de la cual está saliendo lentamente, sino debido a la guerra entre Rusia y Ucrania que afecta, entre otras cosas, los precios de los combustibles provenientes del petróleo, incrementándolo. Por otro lado, también se ven afectadas las exportaciones de cereales por ambos países, haciendo que aumente el precio de los aceites con los que se elabora el biodiesel. Todas estas variables hacen del mercado del biodiesel un mercado volátil, cuya rentabilidad dependen de variables sociales y económicas mundiales.

Por otro lado, es sabido que los combustibles provenientes del petróleo son no renovables y es por esto, que es de gran importancia que la matriz energética no este solamente organizada en base al petróleo.

A pesar de todas las dificultades antes mencionadas, la producción de biodiesel ha inundado el mercado tanto a nivel nacional como internacional de glicerol crudo. De

encontrarse una ruta para su conversión a productos químicos valiosos, se podría mejorar la ecuación económica de producción de biodiesel por la comercialización de su principal subproducto.

Las investigaciones planteadas en la presente Tesis Doctoral constituyen un aporte a esta situación habiéndose seleccionado la reacción de oxidación de glicerol como punto de partida para la obtención de productos químicos valiosos.

1.7. Referencias

Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem.*, 10(1), 13–30. doi:10.1039/b710561d

Bian, Z., Das, S., Wai, M. H., Hongmanorom, P., & Kawi, S. (2017). A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO₂ Reforming of Methane. *ChemPhysChem*, 18(22), 3117–3134. doi:10.1002/cphc.201700529

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W. R., & Suppes, G. J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, 281(1-2), 225–231. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.033

Caley P. N., Everett R. C., (1967) US Pat., 3 350 871, (DuPont).

Chen, J., Sun, J., & Wang, Y. (2017). Catalysts for Steam Reforming of Bio-oil: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (16), 4627–4637. doi:10.1021/acs.iecr.7b00600

Chiosso M. E., Casella M. L., Merlo A. B. (2020). Synthesis and catalytic evaluation of acidic carbons in the etherification of glycerol obtained from biodiesel production. *Catalysis Today* (372) 107-114. doi:10.1016/j.cattod.2020.10.016

Costa Neto, P.R., Rossi, L.F.S., Zagonel, G.F., Ramos, L.P., (2000). Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel a través da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, (23) 531–537.

Cui Y., Xia Y., Zhao J., Li L., Fu T., Xue N., Peng L., Guo X., Ding W. (2014). Super high selectivity of acrolein in oxidation of propene on molybdenum promoted hierarchical assembly of bismuth tungstate nanoflakes. *Applied Catalysis A: General*, 482, 179–188. doi:10.1016/j.apcata.2014.05.021

de Lucas Herguedas A. I., (2012) *Biomasa, Biocombustibles y Sostenibilidad* ISBN: 978-84-931891-5-0

Do Nascimento, L. A. S., Tito, L. M. Z., Angélica, R. S., da Costa, C. E. F., Zamian, J. R., & da Rocha Filho, G. N. (2011). Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 495–503. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.021

European Biodiesel Board, <http://www.ebb-eu.org>

Fernández J.M, (2010). *Guía completa de la biomasa y los biocombustibles*. A. Madrid Vicente ed. Madrid. ISBN 978-84-96709-62-1

Gu, Y., Azzouzi, A., Pouilloux, Y., Jérôme, F., & Barrault, J. (2008). Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chem.*, 10(2), 164–167. doi:10.1039/b715802e

Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C., & Foglia, T. A. (2006). A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, 97(4), 671–678. doi:10.1016/j.biortech.2005.03.039

Jaworski, M. A., Rodríguez Vega, S., Siri, G. J., Casella, M. L., Romero Salvador, A., & Santos López, A. (2015). Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 505, 36–43. doi:10.1016/j.apcata.2015.04.027

Jiang, Y., Li, X., Zhao, H., & Hou, Z. (2019). Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin. *Fuel*, 255, 115842. doi:10.1016/j.fuel.2019.115842

Katryniok B., Paul S., Belliere-Baca V., Reye P., Dumeignil F. (2010) Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry* (12) 2079–2098 DOI: 10.1039/c0gc00307g

Keulks G. W., Krenzke L. D., Notermann T. M., (1978) Selective Oxidation of Propylene. *Adv. Catal.*, (27) 183-225

Kong, P. S., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (63), 533–555. doi:10.1016/j.rser.2016.05.054

Kumar V., Kang J., Yang T., (2001) Preparation and characterization of spray-dried oxidized cellulose particles. *Pharm Dev Technol*; 6(3) 449–458

Garcia, C., Teixeira, S., Marciniuk, L., Schuchardt, U. (2008). Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, 99(14), 6608–6613. doi:10.1016/j.biortech.2007.09.092

Narkhede, N., & Patel, A. (2016). Sustainable valorisation of glycerol via acetalization as well as carboxylation reactions over silicotungstates anchored to zeolite H β . *Applied Catalysis A: General*, 515, 154–163. doi:10.1016/j.apcata.2016.02.010

Norma ASTM PS 121 (1999) "Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels". Norma ASTM D 6751 (2002) "Standard Specification for Biodiesel Fuel (B-100) Blend Stock for Distillate Fuels"

OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027, OECD Publishing, Paris/FAO, Rome, https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2018-en

Pachauri N., He B., (2006) ASABE Annual Internacional Meeting, Pórtland, Oregon, USA, Paper Nº 066223

Pagliari M., Rossi M., (2010) *The Future of Glycerol*, 2nd edn (RSCGreen Chemistry Book Series),. ISBN 13: 9781849730464

Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., & Carvalho Jr., J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475–493. doi:10.1016/j.rser.2013.06.017

Rastegari H., Ghaziaskar H.S., Yalpani M. (2015) Valorization of biodiesel derived glycerol to acetins by continuous esterification in acetic acid: focusing on high selectivity to diacetin and triacetin with no byproducts. *Ind Eng Chem Res*; (54) 3279–3284 DOI:10.1021/acs.iecr.5b00234

Roslan N. A., Abidin S. Z., Ideris A., Vo D. (2019). A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions. *International Journal of Hydrogen Energy*. Doi:10.1016/j.ijhydene.2019.08.211

Rowe R., Sheskey P., Owen S. (2006) *Handbook of Pharmaceutical Excipients* 5 edición ISBN 1 58212 058 7 (USA)

Schumacher LG, Marshall W, Krahk J. (2001). BIODIESEL EMISSIONS DATA FROM SERIES 60 DDC ENGINES. Transactions of the ASAE, 44(6) 1465-1468. doi:10.13031/2013.6999

SECRETARIA DE ENERGIA. Resolución 44, 2014.

Shuit S.H., Ong Y.T., Lee K.T., Subhash B., Tan SH. (2012) Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review. Biotechnol Adv 30(6):1364–1380. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.02.00931.

Sivaiah, M. V., Robles-Manuel, S., Valange, S., & Barrault, J. (2012). Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. Catalysis Today, 198(1), 305–313. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.073

Spiegel, A. J., & Noseworthy, M. M. (1963). Use of Nonaqueous Solvents in Parenteral Products. Journal of Pharmaceutical Sciences, 52(10), 917–927. doi:10.1002/jps.2600521003

United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://unfccc.int>

U.S. National Biodiesel Board, <http://www.biodiesel.org>

Walgode, P. M., Faria, R. P. V., & Rodrigues, A. E. (2020). A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: a sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone. Catalysis Reviews, 1 – 90. doi:10.1080/01614940.2020.1747253

Wang, W. G., Lyons, D. W., Clark, N. N., Gautam, M., Norton, P.M. "Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification". En Environmental Science and Technology, 34: 933-939, 2000.

Wessendorf R., (1995) Glycerol derivatives as fuel components. Erdol Kohle , Erdgas Petrochem, 48 (3), 138–143.

Yadav J.D., Kulkarni P.R., Vaidya K.A., Shelke G.T. (2011) Niosomes: a review. Journal of Pharmacy Research, 4(3):632-636

Zhou, C.-H. (Clayton), Beltramini, J. N., Fan, Y.-X., & Lu, G. Q. (Max). (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chem. Soc. Rev., 37(3), 527–549. doi:10.1039/b707343g
Zimmerman D., Isaacson R. B., (1974) US Pat., 3 814 725, (Celanese Corp)

CAPITULO 2

OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL GLICEROL

RESUMEN DEL CAPITULO

En el presente capítulo, se reúne y discute la información más relevante sobre la oxidación catalítica heterogénea del glicerol. Se ha realizado una búsqueda bibliográfica exhaustiva cuyos resultados se resumen en la **Tabla 2.1.** que se encuentra en el **Anexo I** de la presente Tesis. Esta información fue tomada como punto de partida para seleccionar catalizadores que permitan realizar un aporte original al tema.

Al final del presente capítulo se plantean los objetivos generales y específicos de la presente Tesis.

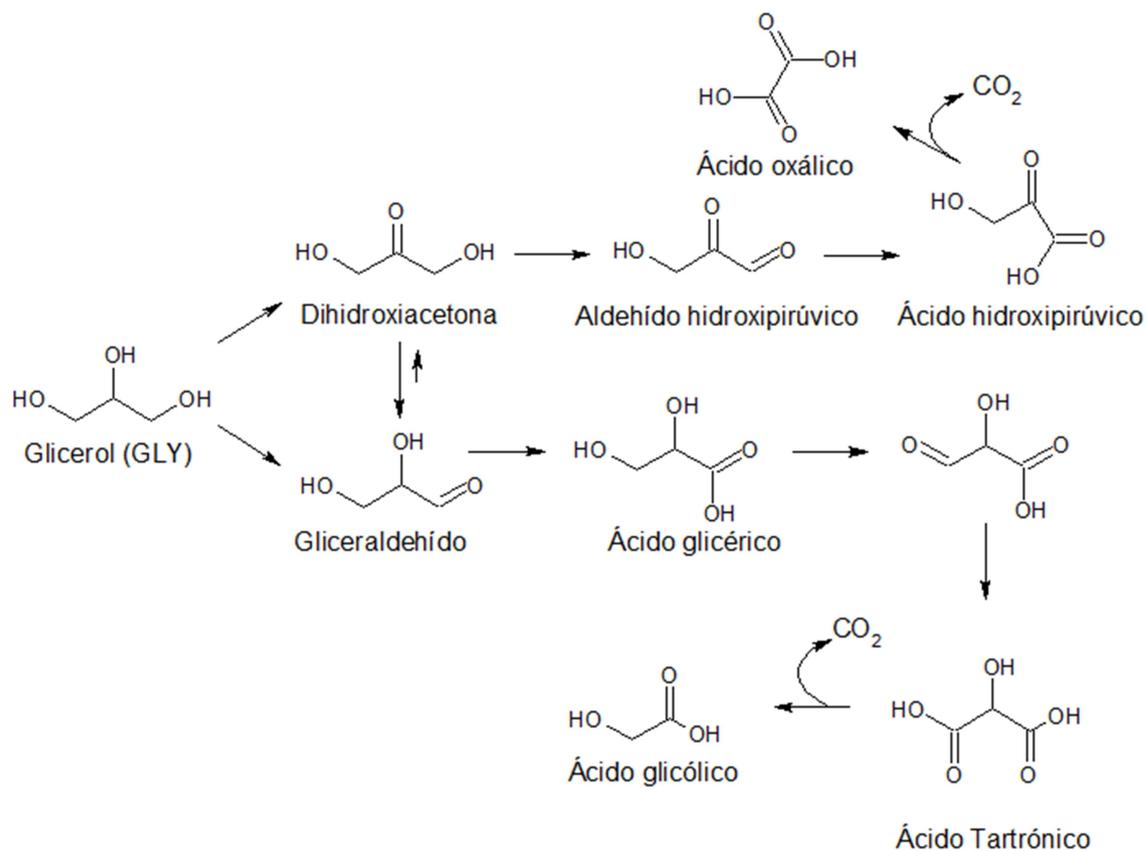
2.1. Posibles productos de la oxidación catalítica del glicerol.

Como se ha mencionado, el glicerol es una molécula altamente funcionalizada, presenta 3 átomos de carbono con un grupo oxhidrilo sobre cada uno de ellos, lo cual la convierte en una alternativa ventajosa en cuanto a su utilización como materia prima para la producción de derivados oxigenados valiosos. La estructura única del glicerol hace que sea posible llevar a cabo la reacción oxidativa catalítica heterogénea usando agentes oxidantes limpios y de bajo costo, tales como aire, oxígeno y peróxido de hidrógeno.

La oxidación de alcoholes para obtener aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, es una de las transformaciones fundamentales de los grupos funcionales en química orgánica. Este proceso tradicionalmente se lleva a cabo usando oxidantes estequiométricos, como permanganato de potasio, ácido nítrico o soluciones de dicromato de potasio diluido con ácido sulfúrico. Sin embargo, el uso de estos reactivos inorgánicos en proporciones estequiométricas está siendo desplazado por nuevos métodos más benignos para el medio ambiente. Los procesos catalíticos homogéneos para la oxidación aeróbica de alcoholes incluyen, entre otros, el uso de catalizadores a base de oxovanadio, complejos de paladio y catalizadores moleculares bifuncionales. Además, la catálisis cooperativa, que combina metales de transición ya sea con 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina- (TEMPO) o con radicales de nitroxilo han comenzado a ganar importancia (Albonetti S., 2015). A escala industrial, problemas relacionados con la corrosión en las paredes del reactor y el manejo, la recuperación y la reutilización del catalizador representan serias limitaciones a estos procesos homogéneos.

Por lo tanto, la oxidación catalítica heterogénea del glicerol se presenta como una alternativa ecológica para obtener uno o más de sus productos de oxidación.

Con base en el glicerol, se pueden obtener diversos productos químicos prometedores por reacción de oxidación, tal como se muestra en el **Esquema 2.1**. Entre otros compuestos, se pueden obtener dihidroxiacetona (DHA), gliceraldehído (GlyHD), ácido glicérico (GlyA), ácido tartrónico (TA), ácido glicólico (GlyCA), etc.



Esquema 2.1. Oxidación selectiva del glicerol.

Hasta ahora, estos compuestos se producen usando agentes oxidantes inorgánicos o enzimáticamente. Por ejemplo, la dihidroxiacetona, que es un ingrediente activo de los productos de autobronceado, se produce mediante procesos biocatalíticos utilizando *acetobacterium gluconobacter suboxidans*, aunque sólo con bajos rendimientos, debido a la baja concentración de sustrato y los largos tiempos de fermentación (Hekmat D., 2007) y (Ma L., 2010). La DHA también se usa como un componente básico para la síntesis de productos químicos finos en las industrias farmacéutica, biológica y química, por ejemplo, en la síntesis del aminoácido D, L-serina. El valor alto de la DHA de aproximadamente 132 € kg⁻¹ es mucho más elevado que la materia prima utilizada para producirlo, ya sea glicerol crudo o purificado (menos de 0,3 € kg⁻¹ y aproximadamente 0,5 € kg⁻¹, respectivamente), convirtiendo la valorización del glicerol en DHA en una opción viable y robusta (Walgode P. M., 2020).

De entre los productos, señalados en el **Esquema 2.1.** en particular los ácidos tartrónico y mesoxálico, son agentes quelantes potencialmente valiosos que se pueden utilizar como compuestos intermedios para la síntesis de productos químicos

finos y nuevos polímeros. El ácido glicólico es actualmente, uno de los ingredientes funcionales más populares en formulaciones anti-envejecimiento que actúa removiendo las células muertas de la piel, y así genera nuevas células y elimina las manchas de la piel. El ácido glicérico es un compuesto útil como medicamento debido a su papel como metabolito de la glucólisis en organismos vivos y también se utiliza como materia prima para la síntesis de isómeros ópticos para obtener aminoácidos como la L-serina (Teruyuki N., 1989), cisteína y glicina. Estos productos se sintetizan actualmente a través de procesos químicos muy costosos y complicados o mediante biotecnología (US Pat., 2007/009 452 A1, 2007); (Int. Pat., 2005/108 457 A1, 2005); (US Pat., 2007/086 977 A1, 2007); (US Pat., 2007/092 461 A1, 2007); (US Pat., 2007/003 675 A1, 2007); (Teruyuki N., 1989); Takehiro I., 1993).

2.2. Catalizadores Investigados.

2.2.1. Catalizadores monometálicos soportados

Desde el 2000, la oxidación en fase líquida de compuestos oxigenados derivados de la biomasa como el glicerol se ha estudiado principalmente en catalizadores soportados basados en Pt, Pd y Au (Kusema B. T., 2013) y (Dimitratos N., 2012). Este proceso ofrece una oportunidad para generar productos de alto valor agregado con una buena selectividad y bajo condiciones experimentales suaves, aunque todavía hay algunos problemas prácticos en la utilización de estos catalizadores en relación con los fenómenos de desactivación catalítica (Vinod C.P., 2011).

Con respecto a los catalizadores basados en Pt y en Pd, han sido reportados por ser altamente activos en la oxidación de alcoholes. En la literatura se pueden encontrar varios informes que indican que la actividad de sistemas basados en Pt y Pd es fuertemente dependiente del pH al que se realiza la reacción, y que pueden generar productos no deseables, tales como dióxido de carbono, formaldehído y ácido fórmico (Carrettin S., 2003), (Ketchie W.C., 2007), (Dimitratos N., 2006) (a).

2.2.1.1. Catalizadores basados en Pt y Pd.

El trabajo pionero en cuanto a la oxidación catalítica del glicerol sobre un catalizador Pt/C sólido comercial se remonta a 1993 y fue publicado por Kimura y

colaboradores (Kimura H., 1993) (a). Estos autores demostraron que un catalizador de Pt/C con un contenido de 5% en peso, presentaba una actividad catalítica específicamente centrada en la oxidación del oxhidrilo primario del glicerol obteniendo preferentemente ácido glicérico como principal producto, alcanzando solamente un rendimiento a DHA de 4% para una conversión de glicerol de 37% (condiciones de reacción: presión atmosférica, 50°C, pH = 2-4, relación glicerol/Pt = 842.4). La disminución del pH del medio de reacción desde 7 hasta 2, demostró que si bien el catalizador Pt/C seguía siendo activo en la oxidación de glicerol, su actividad disminuía drásticamente. El agregado al catalizador monometálico Pt/C del promotor bismuto incrementó la selectividad a DHA de 10% a 80%.

Dos años más tarde, la oxidación selectiva de glicerol en condiciones de reacción variadas (en un rango de pH entre 2 y 11) fue estudiada por Gallezot y colaboradores, que utilizaron catalizadores monometálicos de Pt y de Pd soportados en carbón activado para esta reacción. Los autores reportaron una buena selectividad a ácido glicérico, de 55% para Pt/C a pH = 7 y de 70% para Pd/C a pH = 11. (Garcia R., 1995). El principal inconveniente de estos catalizadores es la desactivación con el tiempo de reacción debido al envenenamiento por oxígeno (Besson M., 2000). La influencia del tamaño de partículas del metal en la actividad y selectividad del catalizador ha sido el foco de varias investigaciones. Se han realizado varios estudios de catalizadores de Pt soportados sobre carbón con diferentes tamaños de partículas (desde 1,2 a 26,5 nm) y testeados en la reacción de oxidación del glicerol. En estas reacciones, las partículas de Pt más grandes (> 10 nm) fueron menos activas, y se encontró que se formaron principalmente productos intermedios (aldehído) en lugar de ácido glicérico (Liang D., 2009). Sin embargo, la conversión de glicerol aumentó con la disminución en el tamaño de partícula de Pt (para tamaños de partícula menores de 6 nm), y el mejor rendimiento a ácido glicérico sobre partículas de Pt de 3,3 nm fue de 47,4% (Gao J., 2009). Desafortunadamente, disminuir el tamaño de partícula de Pt de 3,3 nm a 1,2 nm (en la superficie del carbón activo) no podría conducir a una mejora adicional en la conversión de glicerol, porque la difusión de glicerol, que es muy viscoso, en los microporos del carbón activado resulta difícil. Para revelar la relación real entre el tamaño de partícula de Pt y su rendimiento en la oxidación selectiva de glicerol (superando los posibles efectos negativos de la difusión de glicerol en el microporo del

carbón activado), Hou y colaboradores (Yang L., 2019) han diseñado nanopartículas de Pt altamente dispersa y con un tamaño de 2,0 nm, tal como se observa en la **Figura 2.1**. El catalizador de Pt/MWCNTs (nanotubos de multipared de carbón) presentó una conversión del 90,4% con una selectividad a ácido glicérico de 68,3% bajo las siguientes condiciones de reacción: concentración de la solución de glicerol 0,1 g/mL, 0,5 g de catalizador, relación glicerol/Pt= 445, flujo de O₂ 150 mL/min, 60°C y 6 horas de reacción (Liang D., 2011) (a). Este catalizador presenta una carga de Pt de 5%.

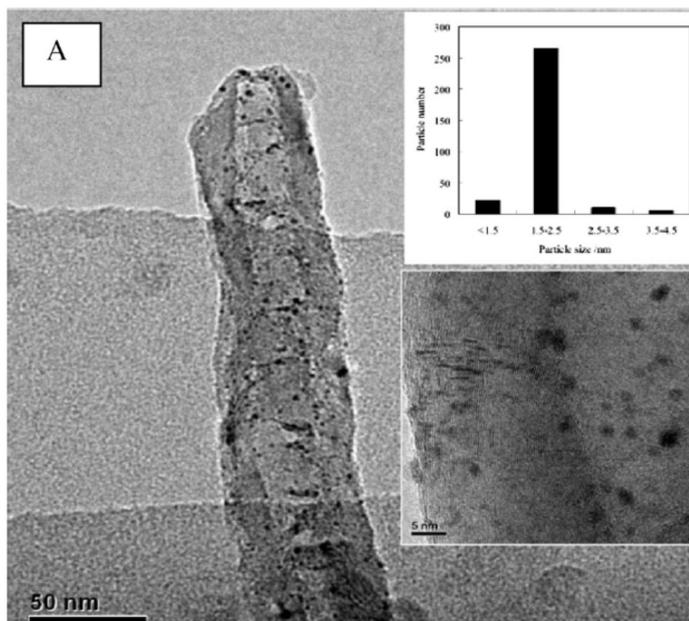


Figura 2.1. Imagen TEM del catalizador Pt/MWCNTs y su histograma donde se muestra la distribución del tamaño de partícula del Pt (Liang D., 2011) (a).

En un trabajo más reciente, la selectividad a GLyA pudo ser incrementada a 83,2% (con 89,9% de conversión de glicerol) sobre catalizadores de Pt soportados en nanofibras de carbono formando microporos con un tamaño de partícula de 1,5 nm que fueron preparados de manera similar a los catalizadores de Pt/MWCNT mencionados anteriormente (Zhang, M., 2015). Estos resultados confirmaron que catalizadores con menor tamaño de partículas metálicas (mayor dispersión metálica) exhibieron un mejor rendimiento en la oxidación de glicerol y un aumento en la selectividad a ácido glicérico con una disminución en el tamaño de partícula de Pt.

Así como influye el tamaño de partículas en catalizadores de Pt, sucede lo mismo con catalizadores de Pd, Patri (Dimitratos N., 2006) (b) y colaboradores encontraron que la selectividad hacia el ácido glicérico aumenta con un aumento en el tamaño de

las partículas, mientras que la actividad catalítica y la selectividad hacia el ácido tartrónico y el ácido glicólico disminuyen. Estas diferencias se observaron para tamaños de 10-15 nm, mientras que en el rango de 2-10 nm, el tamaño de partícula no parecía importar. Tal como se observa en la **Figura 2.2**.

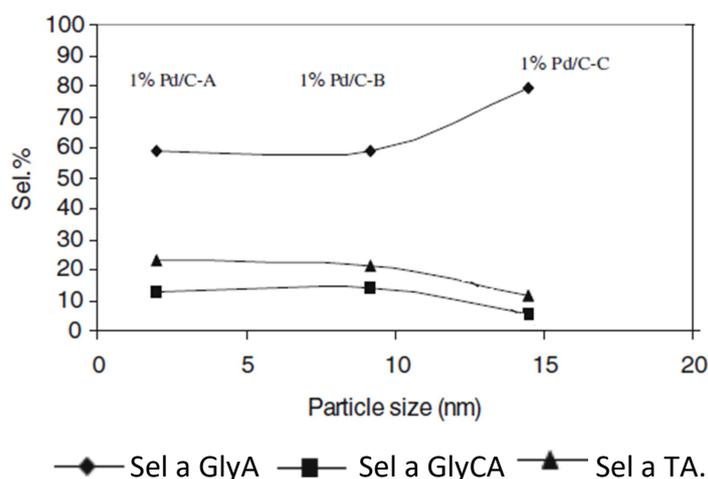


Figura 2.2. Oxidación selectiva del glicerol en presencia de 1% Pd/C en función del tamaño de partícula a 90% de conversión (Condiciones de reacción: agua 10 mL, 0,30 M de glicerol, glicerol/Pd= 500, NaOH/glicerol= 4, Temperatura 50°C, PO₂= 3 atm) (Dimitratos N., 2006) (b).

En un reciente trabajo de Namdeo y colaboradores (Namdeo A., 2016) compararon la actividad del catalizadores de Pd en diferentes soportes para la reacción de oxidación de glicerol. Ellos hallaron que el orden de actividad para los soportes estudiados fue el siguiente: Pd/AC>Pd/Al₂O₃>Pd/TiO₂>Pd/SiO₂ tal como puede observarse en la **Figura 2.3**. La baja actividad en el caso de la sílice puede deberse a la presencia de especies cargadas en la superficie del catalizador que podría dificultar la adsorción de especies con grupos hidroxilos. El catalizador Pd/AC (AC= Carbón Activado), con la menor interacción metal-soporte, fue el que mostró mejor rendimiento en términos de actividad y selectividad a ácido glicérico en comparación con los soportes oxídicos. Los autores concluyeron que la interacción electrónica entre el metal y el soporte es un factor importante, con lo que un aumento en la densidad de electrones alrededor del paladio en el soporte de óxido afecta negativamente el paso crucial del adsorción de especies hidroxilo y, por lo tanto, la actividad.

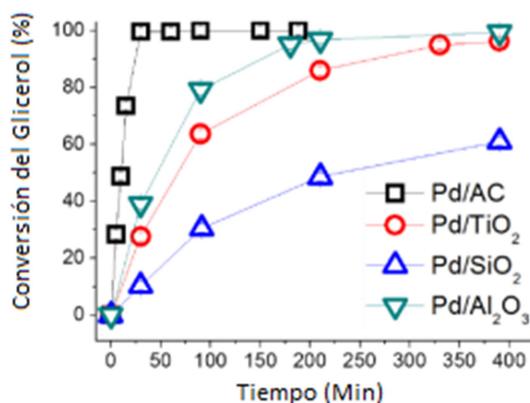


Figura 2.3. Porcentaje conversión del glicerol respecto al tiempo. Condiciones de reacción: Temperatura 60°C, pO₂ 6 bar, glicerol/Pd= 1000, NaOH/glicerol=4, RPM= 800, volumen de reacción 60 mL; concentración de glicerol 0,6M (Namdeo A., 2016).

2.2.1.2. Catalizadores basados en Au.

Se ha prestado especial atención a la utilización de catalizadores de oro para reacciones de oxidación. Varios autores han demostrado que los catalizadores soportados de oro son activos y selectivos para la oxidación del alcohol primario (Wang H., 2013). Con respecto a la oxidación de glicerol, se ha informado que esta reacción es sensible a la estructura, ya que la actividad catalítica y la selectividad están fuertemente influenciadas por el tamaño de las partículas de oro y el método de preparación (Prati L., 2004).

Claus y sus colaboradores estudiaron también el efecto de los diferentes soportes con catalizadores de oro (Demirel-Gülen, S., 2005). Compararon la actividad de diferentes tipos de carbones y de óxidos metálicos soportados (TiO₂, Al₂O₃, MgO y CeO₂). Bajo las mismas condiciones experimentales, que fueron 100 mL de una solución 0,3M de glicerol, a una temperatura de 60°C, relación glicerol/Au= 3.500, PO₂ 10 bar, NaOH/glicerol= 2 y a 1500 rpm, los catalizadores de oro soportados en carbón mostraron una actividad mucho mayor en la oxidación en fase líquida de glicerol que los catalizadores de oro soportados en magnesita y ceria. Tal como puede observarse en la **Figura 2.4.** donde se observa la conversión del glicerol en función del tiempo para los catalizadores Au/C-perlas negras y Au/MgO.

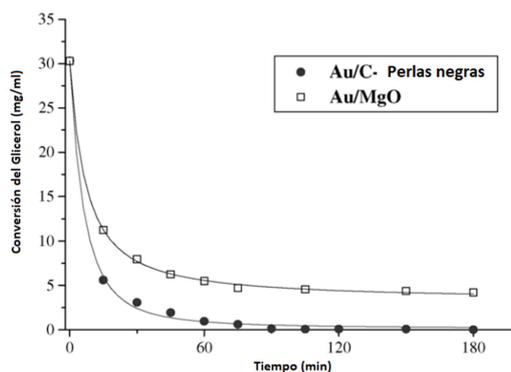


Figura 2.4. Diferente comportamiento de los catalizadores de oro con dos soportes. Condiciones de reacción: 100 mL de una solución 0,3M de glicerol, a una temperatura de 60°C, relación glicerol/Au= 1.000, PO₂ 10 bar, NaOH/glicerol= 2 y a 1500 rpm (Demirel-Gülen, S., 2005).

En el mismo trabajo, al comparar el comportamiento catalítico de los catalizadores de Au/C con diferentes tamaños medios de partículas de oro, en el rango de 2,7 a 42 nm, los autores pudieron demostrar que la oxidación de glicerol es sensible a la estructura. De hecho, la selectividad a ácido glicérico se incrementó al 75%, con un tamaño de partícula de 3,7 nm. Con un tamaño de partícula menor, de 2,7 nm, la selectividad a ácido glicérico decrece al 40% en beneficio del ácido glicólico que pasa de 15 al 36%.

Los catalizadores de Au muestran una mejor resistencia al envenenamiento por oxígeno que los catalizadores de Pt y Pd, lo que permite utilizar altas presiones parciales del mismo (Prati, L., 1998). Además, Hutchings y colaboradores han informado una selectividad al ácido glicérico del 100% en catalizadores de Au soportado sobre carbón activado y grafito con una conversión de glicerol del 56% (Carrettin, S., 2002).

Otro trabajo interesante es el de Ziolek y sus colaboradores (Sobczak, I., 2010) que probaron la reacción de oxidación de glicerol con catalizadores de Au soportado en diferentes materiales, tales como V₂O₅, Nb₂O₅ y Ta₂O₅ y comparando sus resultados con soportes como Al₂O₃, TiO₂ y carbón. Los materiales conteniendo niobio presentan un gran interés en catálisis heterogénea ya que exhiben propiedades especiales, que no las presentan los compuestos formados por elementos vecinos en la tabla periódica. Algunas de estas propiedades son, la fuerte interacción del metal con el soporte, o la interacción reversible única con varios reactivos, lo cual es muy

importante para el diseño de catalizadores y por otra parte, es bien sabido que el Nb_2O_5 es un catalizador activo en las reacciones de oxidación (Nowak, I., 1999). Los resultados hallados por Ziolek y colaboradores muestran que el catalizador $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ alcanzó una conversión del 67% (47% selectividad a ácido glicérico), siendo superior a las encontradas $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ que fueron del 20% y 13%, respectivamente, con una selectividad a ácido glicérico de 29% para $\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_5$ y 6% para $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5$. El catalizador $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó una conversión del 28% (28% de selectividad a ácido glicérico), el Au/C presentó conversión del 76% (36% de selectividad a ácido glicérico, 7% a ácido glicólico y 8% a ácido tartrónico) y por último el catalizador Au/TiO_2 presentó una conversión de 91% (38% selectividad a ácido glicérico, 4% a ácido glicólico y 7% a ácido tartrónico). Estos resultados demuestran claramente la influencia del soporte sobre la actividad y selectividad de la oxidación del glicerol.

2.2.2. Catalizadores bimetálicos.

Se ha sugerido que la adición de un segundo metal, menos activo, con la capacidad de ser dadores de electrones, tal como Bi, Pb, Cu o Sn en catalizadores de platino, paladio u oro podrían conducir a una mejora en su rendimiento catalítico. Sin embargo, un análisis de la bibliografía permite encontrar resultados que hacen pensar que las conclusiones no siempre van en la misma dirección.

2.2.2.1. Catalizadores modificados por bismuto.

Como he mencionado antes en el presente capítulo Kimura fue pionero en trabajar con bismuto como promotor en la reacción de oxidación del glicerol (Kimura, H., 1993) (a). Este autor demostró que un catalizador de Pt/C con un contenido de 5% en peso, presentaba una actividad catalítica específicamente centrada en la oxidación del oxhidrilo primario del glicerol obteniendo preferentemente ácido glicérico como principal producto, alcanzando solamente un rendimiento a DHA de 4% para una conversión de glicerol de 37% (condiciones de reacción: presión atmosférica, 50°C, pH = 2-4, relación glicerol/ Pt = 842,4). El agregado al catalizador monometálico Pt/C del promotor bismuto incrementó la selectividad a DHA de 10% a 80%. Este resultado sugiere que la adición de bismuto a los catalizadores de Pt soportados conduce a una

selectividad mejorada en la oxidación del grupo hidroxilo secundario de glicerol. Basado en el rendimiento del catalizador monometálico de Pt y el bimetálico Pt Bi, Kimura y colaboradores sugirieron que los adátomos de bismuto servirían como bloqueadores en el sitio de Pt (111), evitando así el envenenamiento del catalizador causado por la adsorción irreversible de subproductos, y controlar la orientación del glicerol adsorbido hacia la formación de DHA tal como se observa en la **Figura 2.5**.

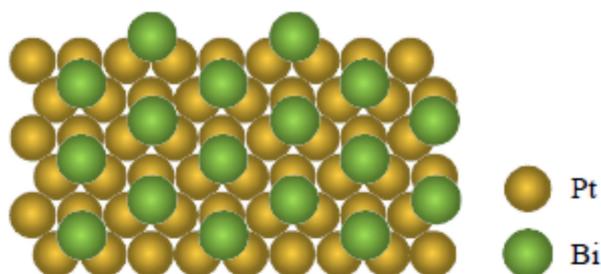


Figura 2.5. El efecto de bloqueo del Bi sobre el sitio de Pt del catalizador (Kimura, H., 1993) (a).

Dos años más tarde Gallezot y colaboradores (Garcia R., 1995), realizaron en un reactor tipo *bach* de 500 mL reacciones de oxidación de glicerol con las siguientes condiciones: 300 mL de agua, bajo una atmósfera de nitrógeno, a 60°C, con agitación constante a 1200 rpm, se agregó glicerol para obtener 10% en peso y luego se burbujeó aire a 0.75 mL/min, utilizando un catalizador de Pt-Bi/C, encontraron que el rendimiento de DHA podría incrementarse al 37%, con una conversión del 75% de glicerol.

Después de eso, varios grupos investigaron intensamente la estructura del catalizador Pt promovido por Bi y el papel importante del agregado del promotor Bi. Las funciones sugeridas de Bi podrían ser clasificadas de la siguiente manera:

- (a) el efecto de bloqueo de sitio de adátomos de Bi (Kimura, H. , 1993) (b) y (Mondelli, C., 2007).
- (b) la formación de un complejo entre el metal noble, el promotor y el reactivo (Kwon, Y., 2012), (Wenkin, M., 2002) y (Abbadí, A., 1995).
- (c) prevención de la sobreoxidación del metal noble (Kwon Y., 2012)
- (d) la formación de una aleación (Nie, R., 2012), (Li, H. H., 2013) y (Tripković, A. V. 2006).

- (e) prevención de la corrosión de catalizadores metálicos (Li, H. H., 2013).
- (f) formación de nuevos centros activos, que surgen del agregado de soluciones básicas, donde ocurre una mayor adsorción de las especies -OH en los sitios de Pt adyacente al Bi, facilitando la eliminación oxidativa de especies que envenenan el sitio (Mallat, T., 1993) y (Tusi Y M. M., 2011).

Otro trabajo sobre catalizadores de Pt-Bi sobre carbón fue el realizado por Liang y sus colaboradores (Liang, D., 2011) (b) que estudiaron la reacción de oxidación del glicerol con una serie de catalizadores cuyo contenido de Bi varió entre 3,0% a 7,0% en peso. La adición del Bi incrementó la dispersión del Pt y aumentó la conversión del glicerol. La conversión del glicerol y la selectividad a DHA aumentó del 70,3% y 9,2% (para el monometálico 5% Pt/C) al 91,5% y 49,0% (sobre 5% Pt-5% Bi/C), respectivamente. Las caracterizaciones estructurales indicaron que principalmente se formó $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ con un aumento en la cantidad de Bi, y no se encontró evidencia que respalde la formación de la aleación Bi-Pt.

Recientemente, se realizaron una serie de experimentos controlados por Ning y colaboradores (Ning, X., 2016) donde, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fue añadido por separado a una mezcla de reacción que contenía glicerol, agua y el catalizador de monometálico Pt/NCNT (soporte: Nanotubos de carbón dopados con nitrógeno). Descubrieron que principalmente se formaba gliceraldehído (GlyHD) con el catalizador monometálico Pt/NCNT y cuando la sal de bismuto era agregada, el producto mayoritario que se formó fue DHA. La selectividad a DHA obviamente aumentó de 11,3% para Pt/NCNT a 64,4% para Pt/NCNT + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mientras que la conversión correspondiente de glicerol se mantuvo casi igual, siendo de un 31,5% para el monometálico y de un 29,3% para el mismo catalizador pero con sal de bismuto agregada. Con base en estos resultados, se concluyó que:

- (1) los sitios Pt de alta energía favorecieron la adsorción y activación de grupos hidroxilo primarios.
- (2) el Bi^{3+} soluble ocupó los sitios superficiales de Pt.

- (3) los sitios Bi-Pt formados en la superficie de las nanopartículas de Pt aumentaron la oxidación selectiva de glicerol a DHA a través del efecto de bloqueo geométrico, tal como se ilustra en la **Figura 2.6**.

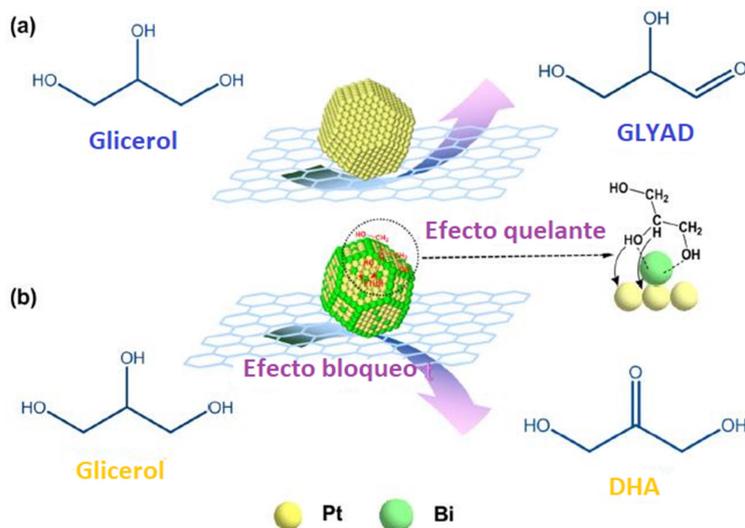


Figura 2.6. Oxidación selectiva del glicerol (a) a GlyHD usando Pt/NCNT y (b) a DHA usando el sistema Bi_x- Pt/NCNT formado *in situ* (Ning, X., 2016).

Un reciente trabajo de Prati y colaboradores (Motta, D., 2018) presenta resultados obtenidos con carbón granular activado como soporte y Au y Pt agregados por impregnación, modificados con Bi. Todos los catalizadores fueron utilizados luego de reducción química. En las mejores condiciones de reacción (60°C, 5% de Gly, O₂ 5 mL/min, 80 hs), el catalizador AuPt/AC mostró una alta selectividad a ácido glicérico (68.3%) mientras que el trimetálico Bi-AuPt/AC promovió la oxidación del alcohol secundario dando una selectividad a la dihidroxiacetona (DHA) de 48,1% a 28% de conversión. Los autores estudiaron la estabilidad de los catalizadores luego de 80 h de reacción en búsqueda de explicación a estos resultados. De estos estudios, concluyeron que hay una gran estabilidad en el catalizador AuPt/AC. Por el contrario, luego de modificar el catalizador AuPt/AC con bismuto, el catalizador mostró una modificación estructural significativa después de 80 h de reacción. Este resultado fue abordado principalmente debido a una menor interacción metal-soporte inducida por la adición de Bi.

Xiao y sus colaboradores (Xiao, Y., 2016) para comprender mejor los resultados experimentales y obtener información sobre el mecanismo de reacción, realizaron cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) para proporcionar barreras energéticas de los pasos elementales y así comprender mejor el mecanismo de oxidación del glicerol con catalizador Pt-Bi. Cuando el catalizador se encuentra en un entorno oxidante, el Bi se oxida en lugar de Pt, el cual continúa en estado metálico. En términos de cinética y termodinámica, el catalizador Pt-Bi se oxida más fácilmente que el catalizador Pt, lo que implica que el Bi oxidado puede ser un sitio activo viable para la oxidación selectiva de glicerol en DHA. Por lo tanto, el sitio activo $\text{Bi}_2\text{O-Pt (111)}$ se formó a partir de la adsorción disociativa del O_2 , que controla la adsorción de glicerol en una orientación espacial favorable para la oxidación secundaria del grupo hidroxilo y el aumento de la selectividad de DHA. Los autores indicaron que los átomos de Bi cubren la superficie de Pt (111) en lugar de ser incorporados dentro de Pt para favorecer la formación selectiva a DHA a partir del glicerol. Con respecto al mecanismo de reacción, se encontró que la formación del complejo $\text{Bi}_2\text{O-Pt (111)}$ reduce la barrera de energía para la oxidación de glicerol en DHA. Propusieron un ciclo catalítico sobre Pt-Bi para la formación de DHA a partir de glicerol, como se muestra en la **Figura 2.7**. Comenzando con el fase 0) en la superficie del catalizador se encuentra el sitio activo $\text{Bi}_2\text{-Pt (111)}$, en la fase 1) el oxígeno es disociativamente adsorbido en un sitio de bismuto para producir $\text{Bi}_2\text{O-Pt (111)}$. Después de esto, en la fase 2) el glicerol se adsorbe en la interfaz de Bi_2O y Pt (111) para formar un complejo $\text{Bi}_2\text{O-Pt + Gly}^*$. Luego, en la fase 3) ocurre la deshidrogenación simultánea de glicerol a DHA ($\text{Bi}_2\text{OH + PtH + DHA}^*$) para luego producirse la fase 4) donde ocurre la desorción de la misma ($\text{Bi}_2\text{OH+PtH}$), y el ciclo termina en la fase 5) con la formación y desorción de H_2O para recuperar el sitio activo inicial ($\text{Bi}_2\text{-Pt}$) y así cerrar el ciclo.

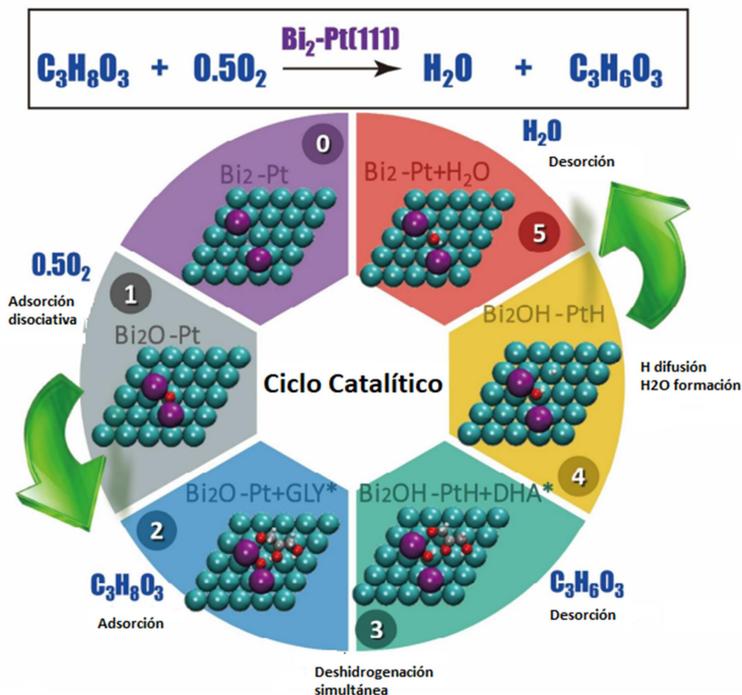


Figura 2.7. Ciclo catalítico de Pt-Bi para la formación de DHA a partir de glicerol (Xiao, Y., 2016).

2.2.2.2. Catalizadores modificados por cobre.

Un reciente trabajo que utiliza cobre como promotor es el realizado por Wolski (Wolski, L. 2019), quien estudió el rol de los cristales de pentóxido de niobio utilizado como soporte en catalizadores de oro. El soporte fue preparado de tres formas diferentes, pero el método de carga del oro fue el mismo. Además, se estudió la selectividad y conversión de glicerol con el agregado de cobre a dichos catalizadores. Wolski concluyó que los diferentes cristales de Nb_2O_5 tienen una influencia insignificante en la actividad de los catalizadores de oro. El tamaño de partícula de oro determina la actividad de los catalizadores en la oxidación de glicerol. Las especies de cobre promueven la escisión del enlace C-C durante la oxidación del glicerol. En los tres catalizadores estudiados, se llegó a una conversión del 50%, con una selectividad a ácido glicérico de entre 92-86%. En cambio, con el catalizador bimetálico AuCu obtuvo una conversión del 37% con una selectividad a ácido glicérico del 38,6%, a ácido glicólico del 35,0% y obteniendo también 22,8% de ácido fórmico. El autor concluyó que este cambio de la selectividad no se debió al tamaño de partícula de oro

porque eran la misma, sino que se debió a la presencia de Cu que favoreció la ruptura del enlace C-C.

En otro trabajo realizado por Ding y sus colaboradores (Zhang, C., 2016) estudiaron la reacción de oxidación del glicerol con una serie de catalizadores de Pt modificados por Cu sobre carbón activado. El catalizador monometálico fue de 1% de Pt/AC y fue modificado por una carga de Cu de 0,1% hasta 2.0% en peso. Entre ellos, el catalizador de 0,5% Cu – 1,0% Pt/AC fue el que obtuvo mayor rendimiento a ácido láctico. Se llevaron a cabo caracterizaciones para explorar las relaciones entre las propiedades del catalizador y los rendimientos de reacción. Las imágenes TEM muestran que la introducción de Cu mejora la dispersión de Pt y Cu, y HR-TEM detecta algunas interfaces Pt-Cu, lo que facilitaría la transformación del glicerol. Los análisis XPS y H₂-TPR revelan que el buen rendimiento del catalizador está relacionado no solo con una relación molar Pt/Cu de superficial, sino también con los estados de oxidación de las especies de cobre. Las especies Cu⁺ y Cu⁰ favorecen la conversión de glicerol y la producción de ácido láctico, mientras que las partículas grandes de CuO facilitan la formación de ácido glicérico, tal como puede observarse en la **Figura 2.8**.

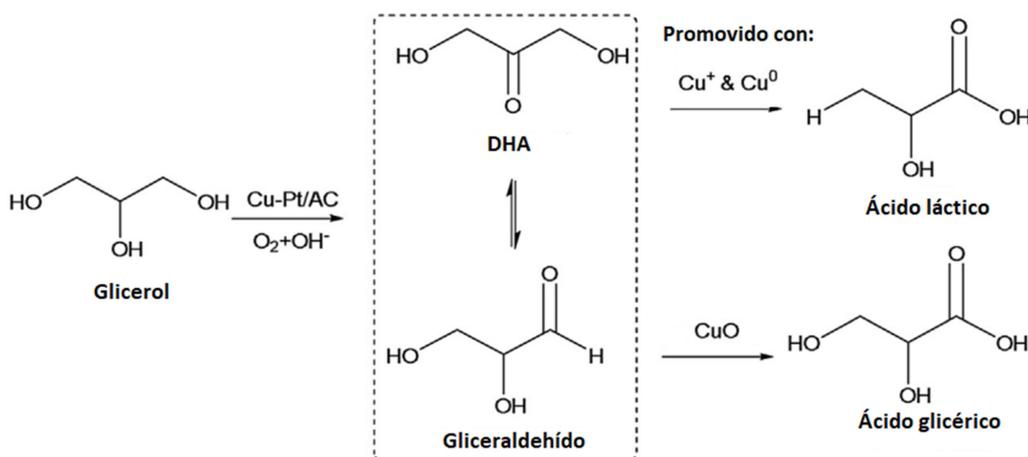


Figura 2.8. Mecanismo propuesto para la oxidación del glicerol para la serie de catalizadores xCu- Pt/AC (Zhang, C., 2016).

2.2.2.3. Catalizadores modificados por Plomo.

En la actualidad, no existen muchos trabajos publicados que utilicen plomo como promotor en la reacción de oxidación del glicerol. Como antecedente de la utilización de Pb como promotor en catalizadores heterogéneos para la reacción de oxidación de alcoholes es el trabajo presentado por Mallat y colaboradores (Mallat T., 1991). Ellos estudiaron la reacción de oxidación del 1-metoxi-2-propanol para obtener selectivamente 1-metoxi-2-propanona en un medio básico y utilizando catalizador de Pd con Pb como promotor sobre carbón. En dicho trabajo los autores realizaron estudios espectroscópicos de fotoelectrones de rayos X de catalizadores de paladio promovidos con plomo y han demostrado que la cobertura de paladio por plomo adsorbido estabiliza el estado metálico del paladio. Los átomos de plomo en la superficie de Pd actúan como una barrera para la migración de oxígeno hacia la red de paladio. El paladio permanece principalmente en estado metálico y la cantidad de PdO y oxígeno disuelto en Pd es muy poca. Esto puede explicar los hallazgos observados por ellos experimentalmente, que los alcoholes con menor poder reductor, pueden ser oxidados por catalizadores de Pd impregnados por ejemplo con Pb como fue en este caso, o con Co o Cd como fue hallado unos años más tarde por Hronec y sus colaboradores (Hronec, M., 1993), cuando estudiaron la oxidación de una serie de alcoholes aromáticos, alifáticos y ciclohexanoles con catalizador de Pd sobre carbón pero promovidos con Co y Cd. Estos hallazgos se explicaron en términos de la interacción del alcohol con el catalizador metálico cubierto de oxígeno, que depende de la capacidad de disociación de los alcoholes. El efecto promotor de los aditivos de Co y Cd sobre el catalizador de Pd también se basó en el concepto de interacción metal-sustrato.

Un trabajo reciente de Zhang y colaboradores (Zhang, C., 2017) informa que ha modificado catalizadores de Pt con Pd en la reacción de oxidación del glicerol con la intención de obtener ácido pirúvico. Éste puede ser utilizado como aditivo en alimentos, como precursor de drogas y de agroquímicos, así como también en suplementos para bajar de peso (Dusselier M., 2013) y (Corma, A., 2007). Es por esto que los autores buscaron obtener este producto intermedio de la oxidación del glicerol. Para ello, utilizaron un catalizador de Pt modificado con Pb sobre carbón

activado que fueron preparados por diferentes técnicas, utilizaron impregnación y precipitación por deposición. Tanto la carga de Pb como los métodos de preparación afectan en gran medida el rendimiento del catalizador, debido a la alteración de las especies de Pt y Pb formadas. Descubrieron que las aleaciones de Pt-Pb son favorables para la transformación de glicerol a ácido pirúvico, mientras que el $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y las especies de superficie Pb^0 afectan negativamente la conversión de glicerol. Se obtuvo ácido pirúvico con un rendimiento del 18,4% en un catalizador de 5,0% Pb-5,0% Pt/AC preparado mediante el método de precipitación por deposición conjunta y tratamiento con argón a 500°C.

2.2.2.4. Catalizadores modificados por estaño.

Con respecto a catalizadores de Pt modificados con Sn, Huang y colaboradores (Dou, J., 2016) desarrollaron un nanocatalizador eficiente en la oxidación de glicerol para la obtención de ácido glicérico. El catalizador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1/\text{C}$ presentó una conversión del 91,1% con una selectividad a ácido glicérico del 55,4% mientras que el catalizador monometálico presentó una menor conversión, de alrededor del 29,8% bajo las siguientes condiciones de reacción: concentración de glicerol (5 mmol), agua (10 mL), cantidad de catalizador (100 mg), flujo de oxígeno (15 mL/min) y temperatura 60°C. La selectividad a ácido glicérico resultó similar con un valor de 56,9%.

Otros metales de transición (como Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) fueron incorporados al catalizador monometálico de Pt sobre carbón, preparado de manera similar que el catalizador con Sn antes mencionado. Estos nanocatalizadores obtenidos fueron también utilizados para la investigación de la oxidación del glicerol. Como se muestra en la **Figura 2.9.**, el nanocatalizador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1/\text{C}$ fue el más activo para la oxidación de glicerol en las mismas condiciones de reacción.

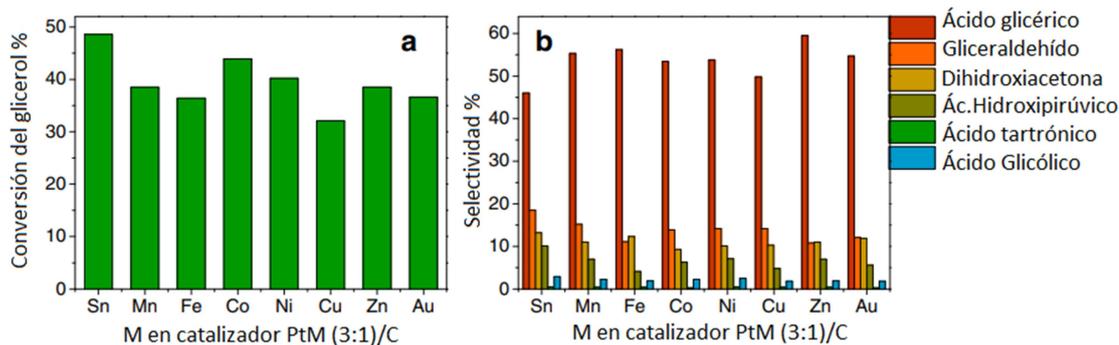


Figura 2.9. a) Conversión y b) selectividad del glicerol (3:1 es la proporción de precursores metálicos), Condiciones de reacción: glicerol (5 mmol), agua (10 mL), catalizador (200 mg), flujo de oxígeno (15 mL/ min), tiempo 2 h y temperatura 60°C. La selectividad se definió como el mol de moléculas de producto formadas sobre el mol de moléculas de glicerol convertidas (Dou, J., 2016).

Como resumen de este trabajo, una amplia cantidad de catalizadores fueron preparados por el mismo método. Las nanopartículas PtM sintetizadas pueden inmovilizarse fácilmente en el soporte de carbón activado. Dicho soporte se eligió debido a su inercia en la solución de reacciones ácidas. De todos los nanocatalizadores preparados, el más activo para la oxidación del glicerol fue el que utilizó como promotor Sn. Si comparamos la actividad del nanocatalizador monometálico 2%Pt/C (basada en átomos de Pt superficiales), con el catalizador 2% Pt₉Sn₁/C se puede concluir que éste último es dos veces más activo debido a la adición de Sn.

El mejoramiento de la actividad de las nanopartículas modificadas de Pt al agregarle Sn se atribuyó a la activación de las moléculas de oxígeno y/o la deprotonación del grupo oxidrilo por especies superficiales de óxido de estaño (SnO). Se cree que la función de las especies de SnO superficiales es ayudar a abstraer protones y / o activar el oxígeno adsorbido, lo que lleva a una energía de activación general baja para la oxidación de glicerol, tal como se muestra en el **Figura 2.10**.

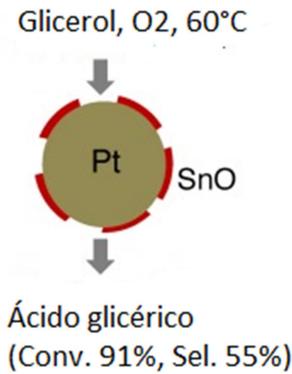


Figura 2.10. Esquema de conversión del glicerol a ácido glicérico por presencia de SnO (Dou, J., 2016).

En consecuencia, se puede resumir que un promotor es un metal dador de electrones que se incorpora sobre la fase activa o sobre el soporte en pequeñas proporciones y permite de alguna manera mejorar las características del catalizador ya sea, porque mejore sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Las propiedades electrónicas del metal activo pueden ser modificadas por la adición de un promotor. Este promotor puede que cambie la geometría y/o la estructura electrónica de la superficie metálica (Mäki-Arvela, P., 2005).

La adición del promotor, ya sea Bi, Cu, Pb o Sn, al catalizador monometálico en sistemas basados en Au, Pt o Pd todavía no está claro y sigue siendo un tema de debate.

2.3. Conclusiones parciales

El glicerol es el principal subproducto formado durante la producción de biodiesel en el proceso de transesterificación, y la cantidad de glicerol ha aumentado rápidamente con la expansión de la producción de biodiesel a nivel mundial. Desde el 2004, el glicerol se ha recomendado como uno de los productos químicos más importantes en el proceso de biorrefinería. Según los trabajos publicados, se pueden preparar varios productos químicos básicos, aditivos y muchos productos químicos finos a partir de glicerol, como se ha detallado en el capítulo 1 de la presente Tesis. En el presente capítulo se estudió la bibliografía relacionada para la oxidación selectiva

del glicerol en presencia de un agente oxidante que puede ser O_2 o H_2O_2 utilizando catalizadores de Au, Pt y Pd con diferentes soportes y modificados con Bi, Cu, Pb y Sn.

Los catalizadores de Pt y Pd pueden presentar una fuerte desactivación ya sea por la aglomeración de las partículas, la lixiviación de los metales, la sobre-oxidación en la superficie de los metales y/o porque se produce una fuerte adsorción de los ácidos o cetonas (Sun, Y., 2017). La lixiviación y sinterización de metales provocaría la reconstrucción del Pt o Pd, produciendo una desactivación irreversible del catalizador. La sobre-oxidación produciría una capa superficial de óxido inactiva (Rass, H. A., 2013) y (Mondelli, C., 2010). Además, una fuerte adsorción de reactivos, intermediarios, productos o subproductos durante las reacciones catalíticas bloquearían los sitios activos, resultando en una desactivación del catalizador metálico (Zope, B. N., 2011) y (Ide, M. S., 2013).

En vista a lo anterior, está claro que obtener una ruta catalítica para la oxidación del glicerol representa un reto científico interesante, dado que se debe diseñar un sistema catalítico que sea capaz de catalizar la reacción de oxidación del glicerol a un producto deseado, de todos los posibles con altos rendimientos. Además, dicho sistema catalítico deber ser estable en el tiempo y factible de ser reutilizado en varios ciclos de reacción. El primer paso importante en la industrialización de estos nuevos procesos requiere el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos, eficaces para controlar la orientación quimioselectiva de la reacción de oxidación de glicerol ya sea hacia la oxidación de las funciones de alcohol primario, para dar el ácido glicérico, o la oxidación de la función secundaria de alcohol, para producir la dihidroxiacetona y ácido hidroxipirúvico.

2.4. Objetivos de la Tesis.

2.4.1. Objetivos generales

El glicerol es un compuesto altamente funcionalizado, que por reacciones de oxidación puede dar lugar a diferentes compuestos. Si la oxidación es direccionada hacia el alcohol primario podemos obtener gliceraldehído (GlyHD), ácido glicérico (GlyA), ácido tartrónico, ácido mesoxálico y ácido oxálico (OXALA); en cambio, si la oxidación es direccionada hacia el alcohol secundario podremos obtener: dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico y ácido glicólico (GlyCA).

En ese marco general, la presente Tesis se abocará al desarrollo de catalizadores heterogéneos para favorecer la oxidación del glicerol a productos más valiosos. La concreción exitosa de este plan de Tesis, se brindaría una ruta alternativa para el cierre de la ecuación económica y ambiental de la inversión en biodiesel, valorizando su principal subproducto.

2.4.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de esta Tesis involucran la realización de investigaciones relacionadas con el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la oxidación del glicerol crudo obtenido en el proceso de producción de biodiesel y pueden resumirse de la siguiente manera:

2.4.2.1 Se prepararán y caracterizarán catalizadores heterogéneos con diferentes metales de transición como Pd y Pt, promovidos con Bi, Cu, Pb y Sn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y carbón en diferentes relaciones atómicas (promotor/metal de transición). En el caso particular de los sistemas promovidos con Sn, se utilizarán métodos originales de preparación de catalizadores, en el que todos los pasos puedan ser controlados, dando lugar a sólidos reproducibles en su estructura y en su performance catalítica. Uno de esos métodos ha sido derivado de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Se estudiará la influencia del contenido del promotor sobre el comportamiento en la reacción.

2.4.2.2 Los sólidos preparados en **2.4.2.1** se ensayarán en la reacción de oxidación del glicerol. Para ello se procederá a desarrollar metodologías adecuadas para llevar a cabo las reacciones propuestas. Esto implica establecer las mejores condiciones de reacción y para ello se debe determinar la temperatura adecuada, la concentración de reactivos, cantidad de agente oxidante, como H₂O₂ agregada, velocidad de agitación, pH del medio de reacción, etc.

2.4.2.3 Se evaluará la conversión del glicerol y la selectividad a los distintos productos para las reacciones del ítem **1.4.2.2** por cromatografía líquida (HPLC). Esto implica desarrollar los métodos analíticos necesarios.

2.5. Referencias

Abbadi, A., & van Bekkum, H. (1995). Highly selective oxidation of aldonic acids to 2-keto-aldonic acids over Pt—Bi and Pt—Pb catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 124(2), 409–417. doi:10.1016/0926-860x(94)00285-1

Albonetti, S., Mazzoni, R., & Cavani, F. (n.d.). CHAPTER 1. Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis. *Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation*, 1–39. doi:10.1039/9781782621652-00001 ISBN 978-1-84973-823-1

Besson, M., & Gallezot, P. (2000). Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. *Catalysis Today*, 57(1-2), 127–141. doi:10.1016/s0920-5861(99)00315-6

Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., & Hutchings, G. J. (2002) Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chemical Communications*, (7), 696–697. doi:10.1039/b201112n

Carrettin S., McMorn P., Johnston P., Griffin K., Kiely C.J., Hutchings G.J, (2003) Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts *Phys. Chem. Chem. Phys.* (5) 1329–1336

Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411–2502. doi:10.1021/cr050989d

Demirel-Gülen, S., Lucas, M., & Claus, P. (2005). Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catalysis Today*, 102-103, 166–172. doi:10.1016/j.cattod.2005.02.033

Dimitratos N., Messi C., Porta F., Prati L., Villa A. (2006) (a). *Contents. J of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256(1-2), 21–28. doi:10.1016/s1381-1169(06)00885-5

Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Lennon D., Porta F., Prati L., Villa A., (2006) (b). Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au , Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol. *Catal. Letters*. (108) 147–153. doi:10.1007/s10562-006-0036-8

Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J. (2012) Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles. *Chem. Sci.*, (3), 20–44; DOI:10.1039/c1sc00524c

Dou, J., Zhang, B., Liu, H., Hong, J., Yin, S., Huang, Y., & Xu, R. (2016). Carbon supported Pt 9 Sn 1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 78–85. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.007

Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E., & Sels, B. F. (2013). Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 6(5), 1415. doi:10.1039/c3ee00069a

Gao J., Liang D., Chen P., Hou Z. Y., Zheng X. M., (2009) Oxidation of Glycerol with Oxygen in a Base-free Aqueous Solution over Pt/AC and Pt/MWNTs Catalysts. *Catal. Lett.* (130) 185–191. DOI 10.1007/s10562-009-9849-6

Garcia, R., Besson, M., & Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General*, 127(1-2), 165–176. doi:10.1016/0926-860x(95)00048-8

Hekmat, D., Bauer, R., & Neff, V. (2007). Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone in a semi-continuous repeated-fed-batch process by in situ immobilization of *Gluconobacter oxydans*. *Process Biochemistry*, 42(1), 71–76. doi:10.1016/j.procbio.2006.07.02

Hronec, M., Cvengrošová, Z., & Kizlink, J. (1993). Competitive oxidation of alcohols in aqueous phase using Pd/C catalyst. *Journal of Molecular Catalysis*, 83(1-2), 75–82. doi:10.1016/0304-5102(93)87008-v

Ide, M. S., & Davis, R. J. (2013). Perspectives on the kinetics of diol oxidation over supported platinum catalysts in aqueous solution. *Journal of Catalysis*, 308, 50–59. doi:10.1016/j.jcat.2013.05.017

Int. Pat., 2005/108 457 A1, 2005

Ketchie W.C., Fang Y.L., Wong M.S., Murayama M., Davis R.J., (2007) Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. *Journal of Catalysis*, 250(1), 94–101. doi:10.1016/j.jcat.2007.06.001

Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., & Inaya, Y. (1993) (a). Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 96 (2), 217–228. doi:10.1016/0926-860x(90)80011-3

Kimura, H. (1993) (b). Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 105 (2), 147–158. doi:10.1016/0926-860x(93)80245-l

Kusema, B. T., & Murzin, D. Y. (2013). Catalytic oxidation of rare sugars over gold catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, 3(2), 297–307. doi:10.1039/c2cy20379k

Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P., & Koper, M. T. M. (2012). Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. *ACS Catalysis*, 2(5), 759–764. doi:10.1021/cs200599g

Li, H. H., Zhao, S., Gong, M., Cui, C.-H., He, D., , H. W., Wu L., Yu, S. H. (2013). Ultrathin PtPdTe Nanowires as Superior Catalysts for Methanol Electrooxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(29), 7472–7476. doi:10.1002/anie.201302090

Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Hou, Z., & Zheng, X. (2009). Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. *Catalysis Communications*, 10(12), 1586–1590. doi:10.1016/j.catcom.2009.04.023

Liang D., Gao J., Sun H., Chen P., Hou Z., Zheng, X. (2011) (a). Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (3-4), 423–432. doi:10.1016/j.apcatb.2011.05.050

Liang, D., Cui, S., Gao, J., Wang, J., Chen, P., & Hou, Z. (2011) (b). Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt-Bi Catalysts under Atmospheric Pressure. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(11-12), 1831–1837. doi:10.1016/s1872-2067(10)60289-6

Ma, L., Lu, W., Xia, Z., & Wen, J. (2010). Enhancement of dihydroxyacetone production by a mutant of *Gluconobacter oxydans*. *Biochemical Engineering Journal*, 49(1), 61–67. doi:10.1016/j.bej.2009.11.011

Mäki-Arvela, P., Hájek, J., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2005). Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 292, 1–49. doi:10.1016/j.apcata.2005.05.045

Mallat, T., Baiker, A., & Patscheider, J. (1991). Liquid phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air. *Applied Catalysis A: General*, 79(1), 59–75. doi:10.1016/0926-860x(91)85006-j

Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A., Greis, O., Strubig, H., & Reller, A. (1993). Preparation of Promoted Platinum Catalysts of Designed Geometry and the Role of Promoters in the Liquid-Phase Oxidation of 1-Methoxy-2-propanol. *Journal of Catalysis*, 142(1), 237–253. doi:10.1006/jcat.1993.1204

Mondelli, C., Ferri, D., Grunwaldt, J., Krumeich, F., Mangold, S., Psaro, R., & Baiker, A. (2007). Combined liquid-phase ATR-IR and XAS study of the Bi-promotion in the aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 252(1), 77–87. doi:10.1016/j.jcat.2007.09.013

Mondelli, C., Grunwaldt, J.-D., Ferri, D., & Baiker, A. (2010). Role of Bi promotion and solvent in platinum-catalyzed alcohol oxidation probed by in situ X-ray absorption and ATR-IR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(20), 5307. doi:10.1039/b926833b

Motta, D., Trujillo, F. J. S., Dimitratos, N., Villa, A., & Prati, L. (2018). An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions. *Catalysis Today*, 308, 50–57. doi:10.1016/j.cattod.2017.10.012

Namdeo, A., Mahajani, S. M., & Suresh, A. (2016). Palladium catalysed oxidation of glycerol—Effect of catalyst support. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 45–56. doi:10.1016/j.molcata.2016.05.008

Nie, R., Liang, D., Shen, L., Gao, J., Chen, P., & Hou, Z. (2012). Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 212–220. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.026

Ning, X., Li, Y., Yu, H., Peng, F., Wang, H., & Yang, Y. (2016). Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *Journal of Catalysis*, 335, 95–104. doi:10.1016/j.jcat.2015.12.020

Nowak, I., & Ziolek, M. (1999). Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 99(12), 3603–3624. doi:10.1021/cr9800208

Prati, L., & Rossi, M. (1998). Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. *Journal of Catalysis*, 176 (2), 552–560. doi:10.1006/jcat.1998.2078

Porta, F., & Prati, L. (2004). Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. *Journal of Catalysis*, 224(2), 397–403. doi:10.1016/j.jcat.2004.03.009

Rass, H. A., Essayem, N., & Besson, M. (2013). Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: influence of the base and effect of bismuth promotion. *Green Chemistry*, 15(8), 2240. doi:10.1039/c3gc40727f

Sun, Y., Li, X., Wang, J., Ning, W., Fu, J., Lu, X., & Hou, Z. (2017). Carbon film encapsulated Pt NPs for selective oxidation of alcohols in acidic aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 538–544. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.086Y

Sobczak, I., Jagodzinska, K., & Ziolek, M. (2010). Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. *Catalysis Today*, 158(1-2), 121–129. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.022

Takehiro I., Hiroyuki T., Akira F., Yukinaga Y., (1993) Japanese Patent 05331100

Teruyuki N., Yoshinori K., (1989) Japanese Patent 01168292.

Tripković, A. V., Popović, K. D., Stevanović, R. M., Socha, R., & Kowal, A. (2006). Activity of a PtBi alloy in the electrochemical oxidation of formic acid. *Electrochemistry Communications*, 8(9), 1492–1498. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.005

Tusi Y M. M., Polanco N. S. O., da Silva S. G., Spinacé E. V., Neto A. O., (2011). Direct ammonia fuel cell performance using PtIr/C as anode electrocatalysts. *Electrochem. Commun.*, (13) 143–146

US Pat., 2007/009 452 A1, 2007

US Pat., 2007/086 977 A1, 2007

US Pat., 2007/092 461 A1, 2007

US Pat., 2007/0 003 675 A1, 2007

Vinod C.P., Wilson K., Lee A.F., (2011) *J Chem Technol Biotechnol* (86) 161–171

Wang, H., Fan, W., He, Y., Wang, J., Kondo, J. N., & Tatsumi, T. (2013). Selective oxidation of alcohols to aldehydes/ketones over copper oxide-supported gold catalysts. *Journal of Catalysis*, 299, 10–19. doi:10.1016/j.jcat.2012.11.018

Walgode P. M., Faria R., Rodrigues A., (2020) A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: a sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone. *Catalysis Reviews* ISSN: 0161-4940 Journal DOI: 10.1080/01614940.2020.1747253

Wenkin, M., Ruiz, P., Delmon, B., & Devillers, M. (2002). The role of bismuth as promoter in Pd–Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180(1-2), 141–159. doi:10.1016/s1381-1169(01)00421-6

Xiao, Y., Greeley, J., Varma, A., Zhao, Z.-J., & Xiao, G. (2016). An experimental and theoretical study of glycerol oxidation to 1,3-dihydroxyacetone over bimetallic Pt-Bi catalysts. *AIChE Journal*, 63(2), 705–715. doi:10.1002/aic.15418

Wolski, L. (2019). Factors affecting the activity and selectivity of niobia-based gold catalysts in liquid phase glycerol oxidation. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2019.07.015

Yang L., Li X., Chen P., Hou Z. (2019). Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution: A short review. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(7), 1020–1034. doi:10.1016/s1872-2067(19)63301-2

Zhang, M., Nie, R., Wang, L., Shi, J., Du, W., & Hou, Z. (2015). Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution. *Catalysis Communications*, 59, 5–9. doi:10.1016/j.catcom.2014.09.036

Zhang, C., Wang, T., Liu, X., & Ding, Y. (2016). Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 91–97. doi:10.1016/j.molcata.2016.08.018

Zhang, C., Wang, T., & Ding, Y. (2017). One-step synthesis of pyruvic acid from glycerol oxidation over Pb promoted Pt/activated carbon catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(5), 928–937. doi:10.1016/s1872-2067(17)62835-3

Zope, B. N., & Davis, R. J. (2011). Inhibition of gold and platinum catalysts by reactive intermediates produced in the selective oxidation of alcohols in liquid water. *Green Chemistry*, 13(12), 3484. doi:10.1039/c1gc15953d

CAPITULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

RESUMEN DEL CAPITULO

En este capítulo se describen los soportes utilizados en la presente Tesis y una pequeña descripción de los protocolos utilizados en el acondicionamiento y la preparación de los mismos. Se detallan las diferentes técnicas de preparación de catalizadores heterogéneos. Luego, se realiza un breve resumen de las técnicas de caracterización de catalizadores utilizadas, mencionando el propósito de su empleo, así como un breve comentario sobre el fundamento teórico de las mismas. Por último, se describen los instrumentos, aparatos y equipos que se utilizaron para obtener los resultados experimentales que se presentarán en los capítulos posteriores.

3.1. Soportes de catalizadores

3.1.1 Introducción

El soporte es la base donde se deposita la fase activa del catalizador. Tiene como propósito aumentar su área superficial, para así aumentar significativamente el área de contacto de los metales activos con los reactivos, permitiendo su adsorción y mejorando la difusión de los productos desde el sitio activo hacia el medio de reacción. Por esta razón el material utilizado como soporte debe ser poroso. Como la catálisis heterogénea es un fenómeno superficial, cuanto más disperso esté el metal, más eficiente es su uso.

En resumen, al soporte se lo utiliza para:

- 1) Incrementar el área superficial del catalizador,
- 2) Estabilizar los componentes catalíticos,
- 3) Incrementar el grado de dispersión de los componentes activos,
- 4) Mejorar la resistencia mecánica cuando se lo utiliza con agitación mecánica,
- 5) Mejorar la estabilidad térmica,
- 6) Aumentar la vida útil del catalizador.

En el caso de los catalizadores a base de metales preciosos, además de todo lo anteriormente nombrado, el soporte brinda una ventaja económica a la hora de preparar el catalizador porque permite la utilización de pequeñas cantidades de estos metales que son muy costosos.

En la bibliografía se pueden encontrar varios sólidos que poseen las características mencionadas. Para las reacciones realizadas en la presente Tesis se han seleccionado γ -Al₂O₃ y Carbón. Se describen a continuación sus características principales.

3.1.2. γ - Al_2O_3

Existe una serie de materiales que son referidos como *alúminas*. Estos componentes difieren entre sí en su composición química y su estructura cristalina. Entre ellos, podemos encontrar los trihidróxidos, $\text{Al}(\text{OH})_3$, de los cuales las dos formas cristalinas Gibbsita y Bayerita, son las más comunes. La pérdida de una molécula de agua conduce a los oxihidróxidos, $\text{AlO}(\text{OH})$, bohemita, pseudo bohemita y diásporo, diferenciándose en su arreglo cristalino. La deshidratación adicional conduce a las alúminas de transición que tienen la fórmula genérica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con $0 < x < 1$. La deshidratación completa da corindón o α -alúmina. La relación y temperaturas aproximadas de transición entre estas especies se muestran en la **Figura 3.1**. (Levin I., 1998). Como es bien sabido, al final de la transformación térmica de las alúminas siempre se forma α - Al_2O_3 . En este polimorfo los iones óxidos presentan una estructura hexagonal compacta y todos los cationes aluminio presentan una estructura octaédrica coordinada.

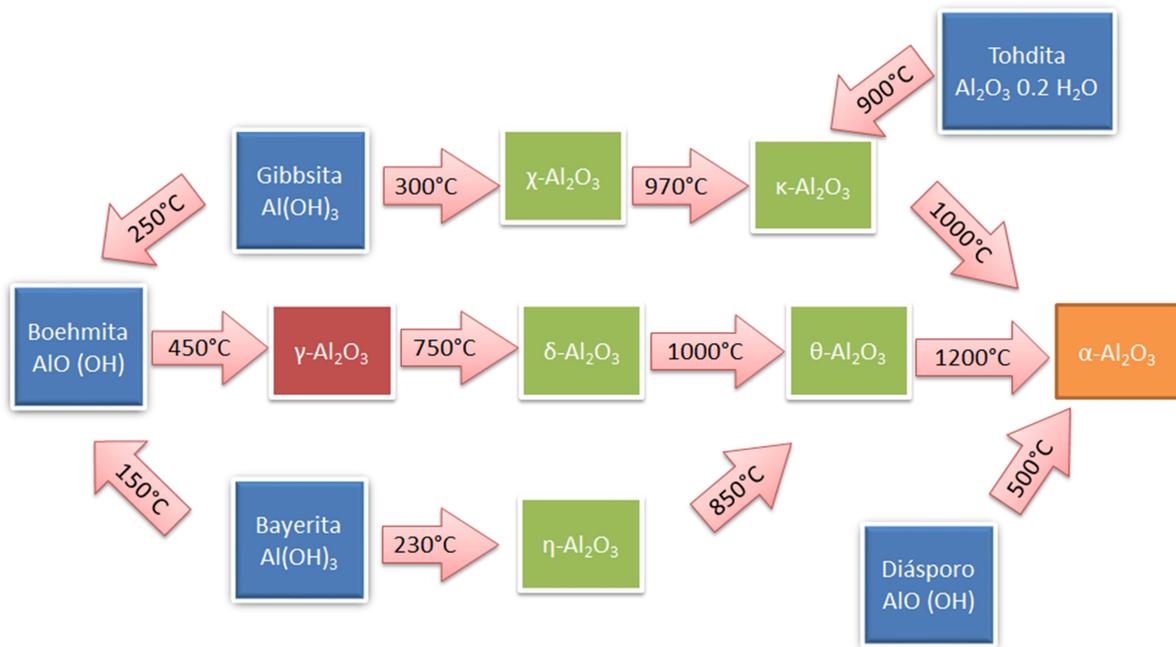


Figura 3.1. Esquema de las principales transformaciones de estado sólido de las alúminas.

La **Figura 3.2. (a)** muestra una imagen TEM ampliada de una partícula de alúmina esférica típica, que muestra una red transparente sobre la partícula entera. Esta red indica que esta partícula es considerada un cristal solo. La imagen TEM también revela que esta partícula tiene facetas. Según estas facetas, el exterior de la partícula se puede dibujar como un hexágono con ángulos interiores de 110 y 125 grados, tal como se muestra en la **Figura 3.2. (b)**. La alúmina presenta una forma esférica cuya superficie consiste principalmente en planos (111) y (100).

Su alta superficie específica permite una buena distribución de los precursores que forman parte del catalizador y por ende, de los sitios activos del catalizador. Su volumen de poro alto facilita la difusión de moléculas relativamente grandes.

γ -Al₂O₃ utilizada en la Tesis

La γ -Al₂O₃ comercial utilizada en la presente Tesis es de la marca Air Products, presenta un área superficial $S_{\text{BET}} = 216 \text{ m}^2/\text{g}$. Para su utilización fue molida y tamizada entre 60 mesh (0,246 mm) y 100 mesh (0,147 mm). Antes de ser utilizada como soporte fue calcinada a 500°C durante 2 h.

3.1.3. Carbón

El carbón activo (C) es un material sólido preparado artificialmente, que se caracteriza por una estructura porosa bien desarrollada, lo que le confiere una elevada superficie específica y capacidad de adsorción. Presenta una gran versatilidad debido a la posibilidad de modificar y controlar el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa, así como la naturaleza química de su superficie durante su proceso de preparación. En cuanto a su composición química, está formado mayoritariamente por átomos de carbono, en torno a un 87-97 %. El resto de su composición incluye heteroátomos como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno procedentes de la materia prima, o incorporados durante el proceso de preparación. Su estructura está constituida por microcristales de grafito, formados por una serie de anillos aromáticos entrelazados según la estructura del grafito, y formando entre 5 y 15 láminas de planos grafiticos con una separación de 3 - 4 Å entre las mismas tal como se observa en la **Figura 3.3.**, donde puede compararse la estructura del grafito ideal **Figura 3.3. (a)** con la del carbón activado propiamente dicho **Figura 3.3. (b)** (Marijuan de Santiago L., 1988). Las láminas aromáticas de carbono aparecen unidas entre sí de forma irregular y aleatoria, de tal forma que no aparecen perfectamente paralelas, o incluso se solapan unas con otras (Bansal R. C., 1988).

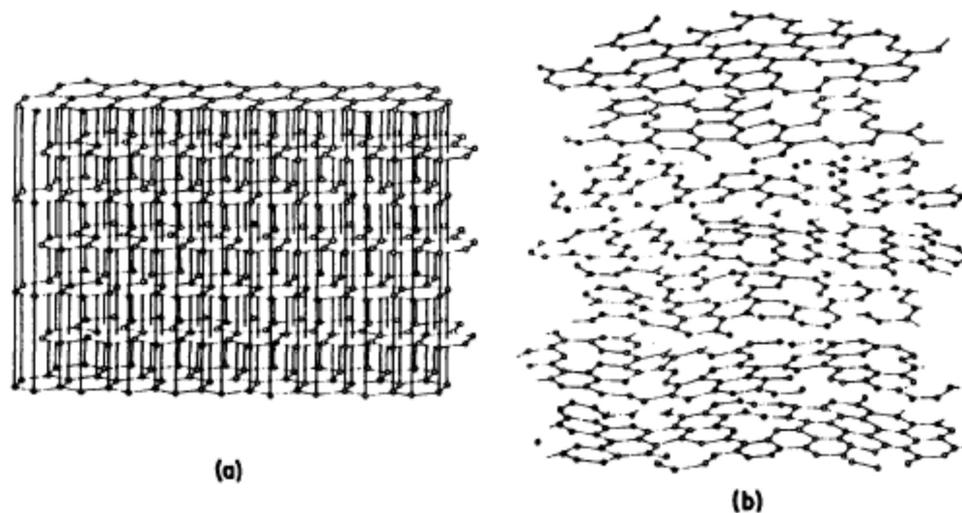


Figura 3.3. Comparación entre la estructura del grafito ideal (a) y el carbón activado (b) (Marijuan de Santiago L., 1988).

Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, Soeckli y colaboradores (Innes, R. W., 1989) han confirmado que los carbonos se encuentran desordenados. La estructura consiste en láminas y tiras aromáticas, a menudo dobladas y se asemeja a una mezcla de virutas de madera y papel arrugado, con espacios de variables dimensiones moleculares entre ellos, que son los microporos. La estructura altamente desorganizada del material depende del precursor y de su tratamiento, lo que complica la caracterización del carbón resultante. En la **Figura 3.4.** se representa esquemáticamente la estructura porosa que presentan los carbonos activados (Stoeckli, H. F., 1990). Los poros son defectos estructurales, presentan electrones desapareados y puede considerarse como en forma de hendidura.



Figura 3.4. Representación esquemática de la estructura del carbón activado (Stoeckli, H. F., 1990).

La mayoría de los carbonos utilizados como soportes se preparan a partir de fuentes naturales tales como árboles, plantas, caparzones, carbón, madera, frutos secos, etc. por pirólisis a alta temperatura en gases inertes, CO_2 y/o vapor, aunque también puede producirse a partir de carbón mineral o coque de petróleo. Se tiene especial interés sobre los residuos de biomasa para la obtención de carbón activado (Ioannidou O., 2007), no solo por ser amigable con el medio ambiente, sino que además resulta ser una materia prima de bajo costo. Es por esto que sus propiedades químicas y físicas varían no sólo con las condiciones de pirólisis, sino también con el origen y época de crecimiento de las fuentes naturales. El tratamiento de pirólisis a

temperaturas moderadamente altas (800-1500°C) en una atmósfera ligeramente activa produce "carbones activados" de superficie ultra alta, mientras que el tratamiento en gases inertes a temperaturas muy altas (hasta 3000°C) produce carbones grafiticos de baja superficie. Los carbones activados pueden tener áreas superficiales tan altas como 1000-1500 m²/g con microporos en el intervalo de 0,5-1 nm.

En presencia de heteroátomos en el medio de reacción (azufre, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno molecular), se pueden formar grupos superficiales en los centros activos del carbón. Tanto la ordenación aleatoria de las capas como su entrecruzamiento impiden el reordenamiento de la estructura para obtener grafito, aun cuando se caliente este material hasta 3000°C. Esta es la característica del carbón activo que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y accesible para los procesos de adsorción (Rodríguez Reinoso F., 2009).

Carbón activado utilizado en la Tesis

El carbón activado (C) utilizado en la presente Tesis es el comercial (NORIT) GAC 1240W. Este producto, según declara el fabricante, es fabricado a partir de materias primas de ocurrencia natural y contiene en total <10 % de sílice cristalina (cuarzo, CAS 14808-60-7). Presenta un aspecto granular negro, posee una densidad aparente de 500 kg/m³ y un área superficial $S_{BET} = 1011 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para su utilización en este trabajo, el material se molió y fue tamizado a un tamaño entre 60 mesh (0,246 mm) y 100 mesh (0,147 mm).

3.2 Catálisis heterogénea.

En catálisis heterogénea, el catalizador es quien se encuentra en estado sólido mientras que los reactivos se encuentran en estado líquido o gaseoso. Debido a que este tipo de reacción es un fenómeno superficial, las características del sólido afectan directamente en la velocidad de la reacción. La reacción química de interés ocurre en la superficie del material catalítico. En dicho lugar ocurren una serie de reacciones

químicas donde los reactivos se transforman en productos, y durante esas transformaciones se necesitan energías de activación parciales que son todas significativamente más pequeñas que la energía de activación del proceso global.

3.2.1. Introducción.

Los sólidos catalíticos se pueden describir mediante tres componentes elementales:

1-El soporte, que es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas proporcionándole dispersión y estabilidad. Cuando es un material poroso, presenta una elevada área superficial por gramo. Pueden ser inertes, pero en algunos casos también actúan como fase activa.

2-La fase activa, que es el componente responsable de la actividad catalítica del material. La fase activa que se utilizará en la presente Tesis es una fase metálica a base de metales nobles (Pt y Pd).

El grado en que las partículas metálicas o fase activa se encuentre dispersa en la superficie del soporte dependerá de los siguientes factores: la carga metálica, la naturaleza del soporte y la fuerza de interacción entre el soporte y las partículas metálicas.

3-El promotor. Se trata de una sustancia química que se incorpora al soporte o a la fase activa en pequeñas proporciones con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas en cualquiera de sus funciones, ya sea en la actividad, en la selectividad o en la estabilidad del catalizador. Este promotor debe producir un cambio en la geometría y/o la estructura electrónica de la superficie metálica (Mäki-Arvela, P., 2005).

Puede influenciar a la fase activa a través de interacciones electrónicas o modificando la arquitectura del sitio activo. Muy a menudo, las interacciones entre los dos metales son complejas y en gran parte desconocidas, en consecuencia el procedimiento de preparación de los mismos influye de manera crítica en la naturaleza del sistema catalítico obtenido (Basset J. M., 2009). Los promotores utilizados para la presente Tesis serán Bi, Cu, Pb y Sn.

3.2.2. Características de la especie metálica. Carga metálica.

Los catalizadores que poseen una baja carga metálica, lo que generalmente ocurre con materiales de elevado costo, están formados por cristalitos muy pequeños ampliamente dispersos sobre la superficie del soporte, de esta manera el metal se encuentra utilizado eficientemente. Generalmente los catalizadores metálicos que utilizan metales preciosos tienen bajas cargas (entre 0,3 y 5%).

3.2.3. Propiedades del metal.

Como ya se ha mencionado, en la presente Tesis se estudiarán catalizadores que sean activos y selectivos para la oxidación del glicerol para la obtención de varios productos, entre ellos dihidroxiacetona (DHA), gliceraldehído (GlyHD), ácido glicérico (GlyAc), ácido tartrónico (TA), ácido glicólico (GlyCA), etc.

La mayoría de los reportes encontrados en bibliografía utilizan metales de transición del grupo 10 u 11 tales como el Pt, Au y el Pd, como ha sido mencionado en el capítulo 2. Estos metales de transición, aún sin ser modificados, parecen poseer cierta selectividad a la reacción estudiada. En la presente Tesis se utilizarán catalizadores de Pt y Pd.

Cálculos teóricos realizados por Delbecq y Sautet muestran que hay una relación entre la selectividad de los metales y la expansión radial de los orbitales d (Delbecq, F., 1995). Así, cuando mayor es el orbital d del metal, mayor es la repulsión electrónica y por lo tanto, menor es la probabilidad de adsorción. En los metales tomados como ejemplo, el tamaño de los orbitales d se incrementa desde el Pd < Au < Pt.

Además de los efectos electrónicos, que son diferentes para los distintos metales, las propiedades geométricas de las partículas metálicas pueden afectar la actividad y selectividad si el tamaño de la molécula reaccionante es similar al de los cristales del metal.

3.3. Preparación de los catalizadores.

La selección de los diferentes componentes de un catalizador y de la técnica de preparación del mismo dependerá del proceso para el cual fue diseñado. Debe poseer funcionalidades que promuevan preferencialmente las reacciones deseadas. En principio, la efectividad de un catalizador sólido es proporcional a su área superficial, se busca por lo tanto, aumentar el área superficial de los catalizadores sólidos desarrollando una estructura interna porosa.

De entre todas las técnicas de preparación de catalizadores se utilizarán impregnación, intercambio iónico y técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M) que se detallan a continuación.

3.3.1. Técnicas de impregnación.

La técnica de impregnación es un método de preparación de catalizadores donde el metal base es colocado sobre el soporte dando lugar a la formación del catalizador monometálico. Posteriormente en algunos catalizadores se agrega además otro metal que es el promotor del metal base dando lugar a un catalizador bimetálico. La preparación de estos catalizadores metálicos comprende varias etapas: impregnación del soporte con los precursores, secado, activación y lavado según se puede observar en la **Figura 3.5**. En los catalizadores bimetálicos, se procede a impregnar el catalizador monometálico con el precursor del promotor, luego del secado y activación queda como resultado el catalizador bimetálico. A esto se lo denomina “impregnaciones sucesivas” y ambos metales también pueden “co-impregnarse”.

Se pueden distinguir entre, la impregnación a humedad incipiente cuando los elementos activos están contenidos en un volumen de solución correspondiente al volumen de poro del soporte. Este procedimiento también se ha denominado como impregnación a volumen de poro o impregnación seca. Cuando el volumen de la solución excede el volumen de poros del soporte, el proceso se denomina impregnación en húmedo o en exceso de solución.

Luego de la impregnación, el sólido húmedo se puede separar por decantación, centrifugación o filtración y se seca en estufa.

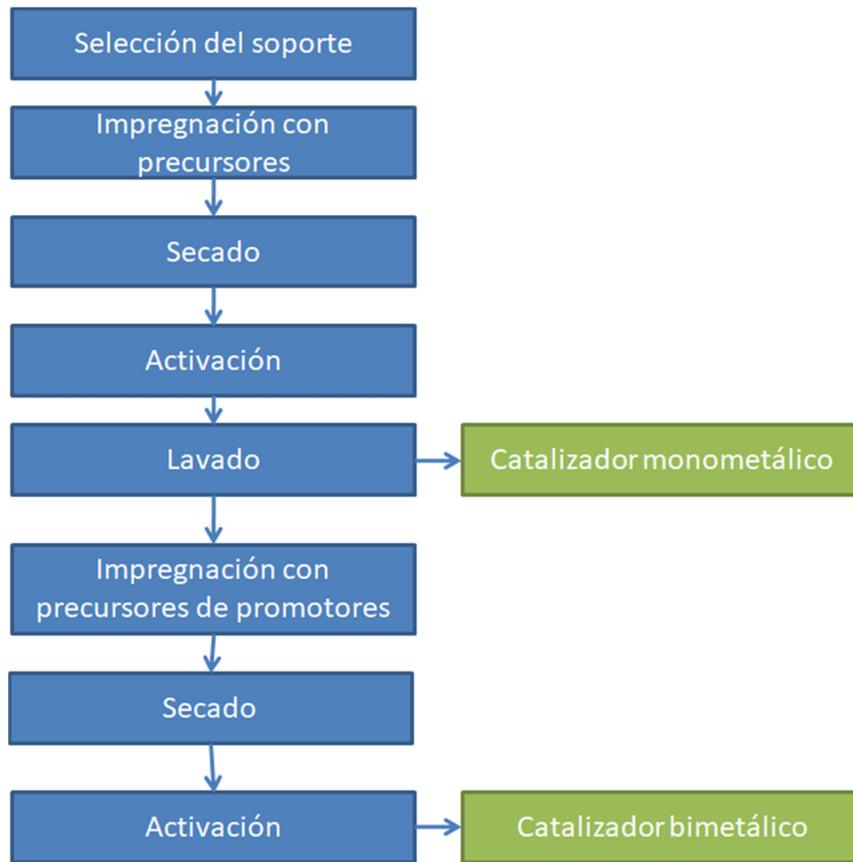


Figura 3.5. Proceso general de obtención de un catalizador por impregnación.

El promotor, como ya se ha mencionada anteriormente, es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. En algunos casos no son imprescindibles en la formulación del catalizador. Se conocen dos tipos de promotores: texturales los cuales contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad.

Generalmente la activación del catalizador previo a su utilización, suele realizarse mediante una corriente de H_2 , donde ocurre la reducción de los metales presentes en el catalizador.

En la **Tabla 3.1.** se detallan todos los catalizadores que se prepararon en la presente Tesis indicando las diferentes técnicas de preparación.

Allí puede observarse que mediante la técnica de impregnación, fue preparado el catalizador monometálico Pt/C, y los catalizadores bimetalicos que se enumeran a continuación:

1- El bismuto fue incorporado por impregnaciones sucesivas sobre el catalizador monometálico Pt/C en todas sus relaciones atómicas (PtBi_{0.25}/C; PtBi_{0.50}/C; PtBi_{1.00}/C) y por impregnación sobre el catalizador monometálico Pt/ γ -Al₂O₃ en todas sus relaciones atómicas (PtBi_{0.25}/ γ -Al₂O₃; PtBi_{0.50}/ γ -Al₂O₃; PtBi_{1.00}/ γ -Al₂O₃).

2- El Pb y el Cu fueron incorporados también por impregnación sobre el catalizador monometálico Pt/ γ -Al₂O₃ para así obtener una relación atómica promotor/Pt =0.50 para ambos catalizadores (PtCu_{0.50}/ γ -Al₂O₃; PtPb_{0.50}/ γ -Al₂O₃).

3- También fueron preparados por impregnación los catalizadores bimetalicos PdPb. El plomo fue incorporado al catalizador monometálico Pd/ γ -Al₂O₃ por impregnación en todas las relaciones atómicas (PdPb_{0.25}/ γ -Al₂O₃; PdPb_{0.50}/ γ -Al₂O₃; PdPb_{1.00}/ γ -Al₂O₃; PdPb_{1.60}/ γ -Al₂O₃).

Tabla 3.1. Diferentes catalizadores utilizados en la tesis con sus técnicas de preparación.

Catalizador	% Pt	% Pd	Promotores				Técnicas de preparación
			%Bi	%Cu	% Pb	%Sn	
Pt/C	1,05	-	-	-	-	-	Impregnación
Pt/ γ Al ₂ O ₃	0,92	-	-	-	-	-	I. I.
Pd/ γ Al ₂ O ₃	-	0,98	-	-	-	-	I. I.
PdPb _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	-	0,98	-	-	0,50	-	Impregnación
PdPb _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	-	0,98	-	-	0,94	-	Impregnación
PdPb _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	-	0,98	-	-	2,01	-	Impregnación
PdPb _{1.60} / γ Al ₂ O ₃	-	0,98	-	-	2,87	-	Impregnación
PtBi _{0.25} /C	1,05	-	0,26	-	-	-	I. S.
PtBi _{0.50} /C	1,05	-	0,54	-	-	-	I. S.
PtBi _{1.00} /C	1,05	-	1,07	-	-	-	I. S.
PtBi _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	0,21	-	-	-	Impregnación
PtBi _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	0,51	-	-	-	Impregnación
PtBi _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	1,08	-	-	-	Impregnación
PtCu _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	-	0,16	-	-	Impregnación
PtPb _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	-	-	0,53	-	Impregnación
PtSn _{0,4} /C	1,05	-	-	-	-	0,39	QOMS/M
PtSn _{0,8} /C	1,05	-	-	-	-	0,79	QOMS/M

I. I.: Intercambio Iónico.

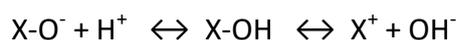
I. S.: Impregnaciones sucesivas.

QOMS/M: Química Organometálica de Superficies sobre Metales.

El subíndice de los bimetálicos indica relación atómica Promotor/Metal base.

3.3.2. Técnicas de intercambio iónico.

El intercambio iónico es un ejemplo típico de un proceso de impregnación con interacción. Este método genera una fuerte interacción precursor-soporte, conduciendo a buenos niveles de dispersión de la fase metálica activa. La técnica consiste en intercambiar un ión ligado al soporte con otro ión, que contiene al precursor responsable de la actividad catalítica, presente en la solución de contacto. Muchos sólidos se comportan como intercambiadores naturales (zeolitas, resinas de intercambio), otros presentan un carácter anfótero, como ocurre con algunos soportes cuya superficie es portadora de grupos OH⁻. La variación en la carga de la superficie puede describirse por la siguiente ecuación:



Esto significa que si se agrega un ácido en el medio, la reacción se desplaza hacia la derecha, dando como resultado un sólido cuya superficie está formada por especies X^+ , lo que lo convierte en un intercambiador aniónico. Por el contrario, si se agrega una base, la reacción se desplaza hacia la izquierda, la superficie del sólido se encuentra como $X-O^-$ y en este caso actúa como intercambiador catiónico. Estos grupos superficiales cargados (debido a la protonación o deprotonación de los grupos $X-OH$) son los sitios de adsorción del ión activo en el intercambio y su concentración determina la cantidad de especies positivas o negativas que pueden ser adsorbidas sobre la superficie del sólido. Existe un pH para el cual la resultante de cargas sobre la superficie es nula; esto es, la cantidad de grupos superficiales cargados positivamente, del tipo X^+ es igual a la cantidad de grupos cargados negativamente, $X-O^-$. A este valor de pH se lo conoce como punto isoeléctrico (pI). En la **Tabla 3.2.** se presentan Puntos isoeléctricos para sólidos de interés en catálisis. Para valores de $pH > pI$ el soporte se comporta como intercambiador catiónico ($X-O^-$) y si el $pH < pI$, se comporta como intercambiador aniónico (X^+).

Tabla 3.2. Puntos isoeléctricos (pI) para los sólidos de interés en catálisis.

Sólido	pI	Tipo de intercambio
Sb ₂ O ₅	< 0.4	Catiónico
WO ₃	< 0.3	Catiónico
SiO ₂	1-2	Catiónico
MnO ₂	3,0-4,5	Aniónico-Catiónico
SnO ₂	5,5	Aniónico-Catiónico
TiO ₂	6	Aniónico-Catiónico
τ- Fe ₂ O ₃	6,5-6,9	Aniónico-Catiónico
ZrO ₂	6,7	Aniónico-Catiónico
CeO ₂	6,8	Aniónico-Catiónico
Cr ₂ O ₃	6,5-7,5	Aniónico-Catiónico
Al ₂ O ₃	7,0-9,0	Aniónico
α- Fe ₂ O ₃	8,4-9,0	Aniónico
ZnO	8,7-9,7	Aniónico
La ₂ O ₃	10,5	Aniónico
MgO	12,1-12,7	Aniónico

En la presente Tesis se han preparado catalizadores monometálicos por intercambio iónico de paladio y platino sobre alúmina ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como puede observarse en la **Tabla 3.1**.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un pI de 8,60. (Wu, P., 2019), y para la elaboración del catalizador monometálico $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el pH que se utilizó fue ácido, ya que se utilizó una solución acuosa al 5% de $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ (Sigma–Aldrich 99.5% de pureza), por lo que el soporte se comportó como intercambiador aniónico (X^+) y así el PtCl_4^{2-} pudo intercambiarse sobre el soporte.

Lo mismo sucedió con el catalizador monometálico $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que el pH de elaboración también fue ácido, ya que se utilizó PdCl_2 , como precursor, el cual fue disuelto con una solución 0,01M de HCl para formar el cloro complejo de paladio PdCl_4^{2-} . En estas condiciones de pH el soporte también se comportó como un intercambiador aniónico (X^+).

3.3.3. Técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M).

Basset definió en 1983 la Química Organometálica de Superficies como el área de la química que relaciona la química organometálica (y / o de coordinación) y la ciencia de superficies (Basset J.M. 1983). Este campo multidisciplinar se ocupa en general de la reactividad de los complejos organometálicos y / o compuestos de coordinación con la superficie de diferentes sólidos. Los objetivos en este campo son múltiples:

Primero, comprender a nivel molecular las reacciones que ocurren entre un complejo organometálico, especialmente de un metal de transición, y los grupos químicos que están presentes en la superficie de un óxido, un sulfuro, una zeolita o el soporte utilizado.

En segundo lugar, caracterizar los nuevos complejos superficiales resultantes de tal reacción superficial; se supone que el metal de transición estará unido al soporte por ligandos "rígidos" que pertenecen al marco del soporte y también tendrán ligandos convencionales de compuestos de coordinación molecular.

En tercer lugar, el conocimiento del entorno del ligando del metal de transición, así como su reactividad estequiométrica, para así establecer las posibles propiedades catalíticas de tales complejos superficiales.

En cuarto lugar, como resultado de un mejor conocimiento de la reactividad de los complejos moleculares con las superficies, se espera llevar los conceptos de la química de coordinación a la ciencia de la superficie.

En 1984, Travers (Travers C., 1984) y Margitfalvi (Margitfalvi J., 1984) describieron simultáneamente la aplicación de la QOMS para la preparación de catalizadores bimetalicos.

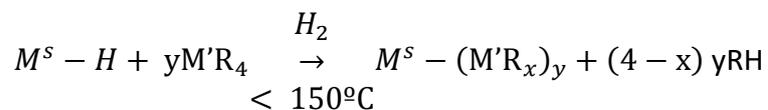
La química organometálica de superficies es una estrategia eficaz para eliminar la brecha entre catálisis homogénea y heterogénea mediante la creación de especies de superficie bien definidas y de un solo sitio. Comprender la reactividad de los fragmentos organometálicos superficiales conduce a derivar el mecanismo catalítico, que permite la mejora de un catalizador existente o el diseño de un nuevo catalizador.

Preparación de catalizadores utilizando técnicas derivadas de QOMS/M.

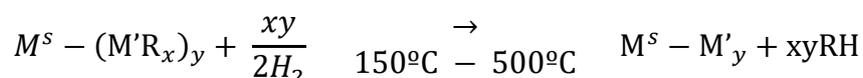
La utilización de esta técnica permite controlar las diferentes etapas de preparación de catalizadores, dando lugar a la formación de sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance catalítica. Esta técnica, consiste en la reacción entre un metal de transición M (M = Pt, Rh, Ni, Pd, Ru), soportado y un compuesto organometálico M'R_n (M' = Sn, Pb, Ge, Sb; R = -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉; n = 3, 4) en una atmósfera de H₂ y puede describirse mediante una sucesión de pasos (Basset J.M., 2009).

Se podría proponer una estequiometría global para este tipo de reacción superficial. Trabajando en atmósfera inerte la estequiometría parece ser compleja, teniendo lugar reacciones de craqueo, deshidrogenación y probablemente oxidorreducción en el caso que se trate de precursores óxidos metálicos soportados. En atmósfera de hidrógeno, para metales soportados reducidos y para temperaturas menores a 150°C, parece razonable postular una estequiometría aproximada para

esta etapa, si bien los resultados obtenidos no permiten por el momento establecer con certeza los mecanismos involucrados:



Por tratamiento en hidrógeno a temperaturas superiores, entre 150 y 500°C, se produce la hidrogenólisis de las uniones M'-C y todos los fragmentos orgánicos pueden ser eliminados, conduciendo a la formación del sistema bimetálico, de acuerdo a la siguiente estequiometría global:



Tal como es previsible, dado que esta técnica de preparación pasa por una reacción química, la temperatura es una variable operativa que tiene gran influencia sobre la concentración final de Sn fijado sobre el sólido. Debe recordarse que, al mismo tiempo, mayores temperaturas aumentan la posibilidad de pérdida de especificidad en la reacción entre el precursor organometálico y el catalizador monometálico (Volpe, M. A., 1991) y (Margitfalvi, J. 1998).

Con respecto al efecto del grupo alquílico no hay estudios sistemáticos de cómo se ven afectadas tanto la reacción controlada de preparación como la fase activa finalmente obtenida. Algunos resultados indicarían que la naturaleza del grupo R no es muy importante cuando R es un radical alquilo (-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ o -C₄H₉); en cambio tendría influencia cuando se trata de un fenilo, donde se manifiesta alta afinidad con los grupos OH del soporte (Didillon B., 1991).

De la interacción de los compuestos organometálicos con el metal soportado, es posible obtener cuatro tipos de materiales diferentes:

- 1- Sistemas con fragmentos organometálicos remanentes sobre la superficie**, en los cuales, teóricamente, es posible controlar (a nivel atómico y molecular) la esfera de coordinación del átomo metálico activo, con los fragmentos organometálicos. Mediante cambios en las propiedades estéricas y electrónicas de estos fragmentos, ha sido posible modificar la quimio-estereo- y/o regio-

selectividad de una gran variedad de reacciones catalizadas por superficies metálicas.

- 2- **Sistemas en los que el compuesto organometálico ha perdido todos sus ligandos y está presente en la superficie metálica como una clase de “adátomo”.**
- 3- **Sistemas en los que el compuesto organometálico se descompone completamente en adátomos, que luego se incorporan térmicamente a las partículas formando aleaciones.** En estos sistemas bimetalicos, el átomo del metal de transición catalíticamente “activo” (Pt, Rh, Ni, etc.) es rodeado por los átomos del metal catalíticamente “inactivo” (Sn, Ge, etc.) dificultando la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias. No obstante, el grado de control de la “esfera de coordinación” del átomo de metal “activo” en una aleación está limitada por la composición de la misma y la naturaleza del llamado metal “inactivo”. Además, la presencia del metal “inactivo” modifica las propiedades electrónicas del metal “activo” y en consecuencia su comportamiento catalítico.
- 4- **Sistemas en los que por lo menos dos de las situaciones previamente mencionadas coexisten** (Lesage P., 1997).

Durante el transcurso de esta tesis se han preparado catalizadores bimetalicos por la técnica QOMS/M utilizando como precursor tetrabutilestano (SnBu_4) para depositar el Sn sobre el catalizador monometálico Pt/C para así obtener los siguientes catalizadores $\text{PtSn}_{0,4}/\text{C}$ y $\text{PtSn}_{0,8}/\text{C}$ con una relación atómica Sn/Pt de 0,40 y 0,80 respectivamente, tal como puede observarse en la **Tabla 3.1**.

3.4. Técnicas de caracterización de catalizadores.

Para la realización de la presente Tesis, la caracterización de los catalizadores metálicos, se llevó a cabo mediante el empleo de diferentes técnicas físico-químicas, las cuales brindan información acerca de la estructura, composición y propiedades fisicoquímicas de los mismos. Esto se realiza con el objeto de obtener información que permita establecer una relación estructura-actividad de los sistemas catalíticos. A continuación se describen las técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores utilizados en la presente Tesis.

3.4.1. Absorción atómica (AA).

El fundamento físico-químico de la espectrofotometría de absorción atómica reside en el hecho de que cuando una radiación de una determinada longitud de onda incide sobre átomos en fase de vapor, éstos absorben radiaciones energéticas correspondientes a sus líneas de resonancia, pasando a estados excitados en cantidad proporcional a su concentración. La absorción es específica, por lo tanto cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. La atomización se produce con frecuencia en una llama o con métodos electrotérmicos y la radiación incidente se origina en las llamadas lámparas de cátodo hueco, que están construidas utilizando el mismo elemento a determinar. El monocromador, es un sistema óptico que separa la longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones. Desde allí, la señal llega al detector donde las señales de intensidad de radiación electromagnética, deben ser transformadas proporcionalmente a señales eléctricas. Luego, la señal debe pasar por un amplificador para poder ser finalmente registrada.

La técnica se caracteriza por su sencillez, rapidez y selectividad. Además posee la ventaja de necesitar muy pequeña cantidad de muestra para una determinación.

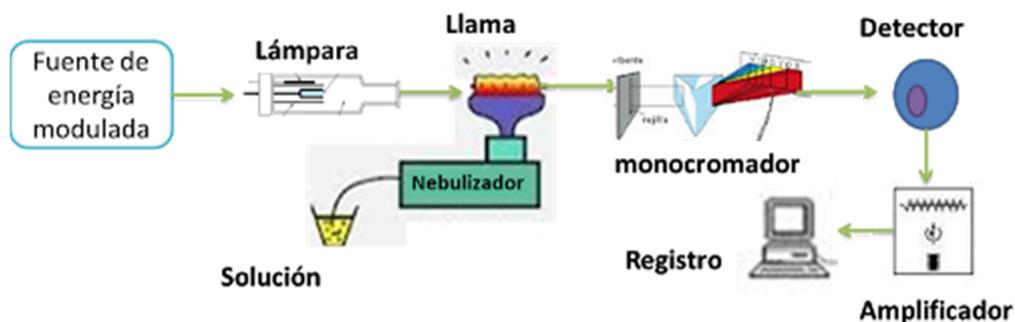


Figura 3.6. Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica.

La composición química de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Absorción Atómica, utilizando un espectrofotómetro Varian AA 240. Para poder realizar dichas determinaciones, el sólido a ser analizado debe encontrarse disuelto. Las soluciones obtenidas por digestión de las muestras para la determinación de la carga metálica fueron analizadas utilizando las lámparas correspondientes para Pt, Pd, Pb, Bi y Cu. La cuantificación se efectuó por el método de curva de calibrado externo. El contenido del metal, para un enrase del digerido en 50 mL, se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Carga metálica (\%p/p)} = \frac{C \cdot PA \cdot 5 \cdot f}{W} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

Siendo:

C: concentración determinada con el espectrómetro (mol/L)

PA: peso atómico del metal

W: masa de muestra digerida

f: factor de dilución del digerido (si lo hubiera)

3.4.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada (o TPR, por su sigla en inglés de *Temperature Programmed Reduction*) consiste en la reducción de un sólido por un gas a medida que la temperatura del sistema varía en forma predeterminada, permitiendo la identificación de las diferentes especies presentes en la muestra a través de la facilidad con la cual dichas especies pueden ser reducidas. No se trata de una técnica

superficial, sino que la reducción que tiene lugar involucra a la totalidad de las especies reducibles del catalizador. De esta manera, se obtiene un diagrama (consumo de H_2 vs. T) que presenta una serie de picos, cada uno de los cuales representa el proceso de reducción de una especie química particular en el sólido. La posición del pico en el diagrama queda determinada por la naturaleza de dicha especie y su entorno, y el área de los picos refleja la concentración de la especie en el sólido (Jones A., 1986).

Los TPR fueron realizados en un equipo que fue construido en el laboratorio CINDECA, el esquema se encuentra en la **Figura 3.7**.

Los catalizadores fueron analizados por TPR empleando 50 mg de catalizador, una alimentación de 5% de H_2 en Ar a un caudal de $7,3\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente (25°C) hasta 850°C . El consumo de H_2 durante la reducción se analizó en línea con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8 A con un detector de conductividad térmica (TCD).

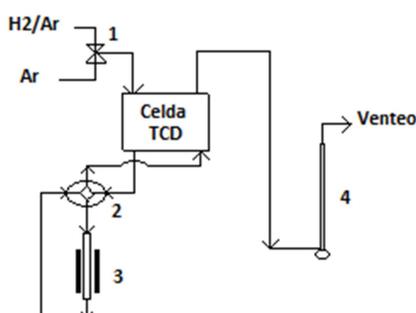


Figura 3.7. Esquema del equipo de Reducción a Temperatura Programada.

- 1 Válvulas donde se regula la entrada de los gases
- 2 Válvula de cuatro vías
- 3 Reactor
- 4 Caudalímetro de línea de mezcla

3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es otra de las herramientas utilizadas a la hora de caracterizar sistemas catalíticos heterogéneos. Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y estructura del catalizador.

En general, un microscopio electrónico de transmisión cuenta con una fuente de electrones generados a partir de un filamento caliente de tungsteno (en algunos casos por un cátodo de LaB_6), que son acelerados a través de un voltaje de 100-200 kV. Un sistema de lentes condensadoras da una imagen reducida de la fuente sobre la muestra, luego un lente objetivo agranda la imagen de la muestra (aproximadamente $\times 100$) y finalmente un sistema de lentes de proyección magnifica la imagen intermedia (10^3 - 10^6) sobre una pantalla fluorescente. La magnificación total varía entre 10^4 - 10^6 . El espesor de la muestra debe ser muy fino de manera que sea posible transmitir el haz de electrones. La experiencia se lleva a cabo en vacío (10^{-6} torr) para no perturbar el haz de electrones. La formación de la imagen puede realizarse con el sistema de campo claro o de campo oscuro. En el primer caso los electrones transmitidos sin difracción forman la imagen, en el segundo, la imagen se forma con un rayo difractado. El uso de una u otra técnica depende fundamentalmente de las características de la muestra y de la información que se desee obtener. En la **Figura 3.8**. se representan los diferentes componentes del equipo para realizar este análisis.

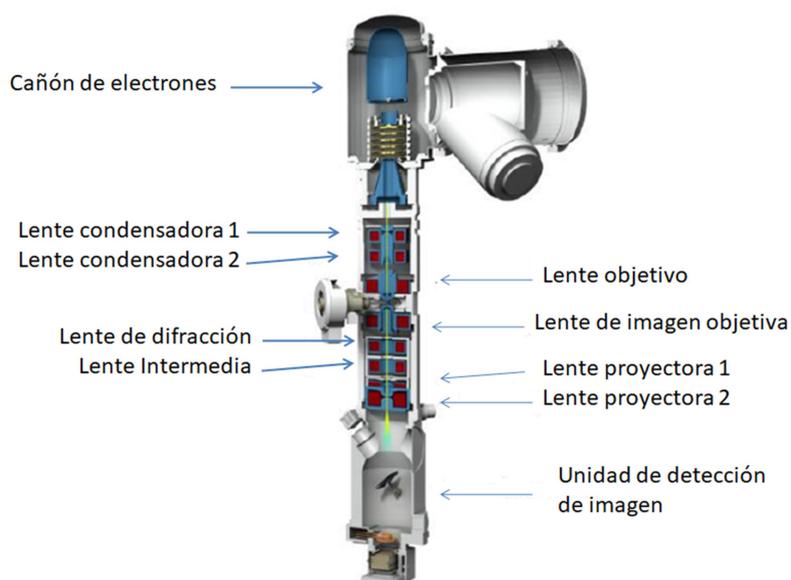


Figura 3.8. Esquema de un microscopio TEM.

La técnica TEM ha sido usada ampliamente en la determinación de tamaño promedio y distribución de tamaño de partícula. A partir de la imagen obtenida, como la que se muestra a modo de ejemplo en la **Figura 3.9.**, se puede representar en forma de histograma la distribución de tamaño de partículas, tal como se muestra en la **Figura 3.10.**

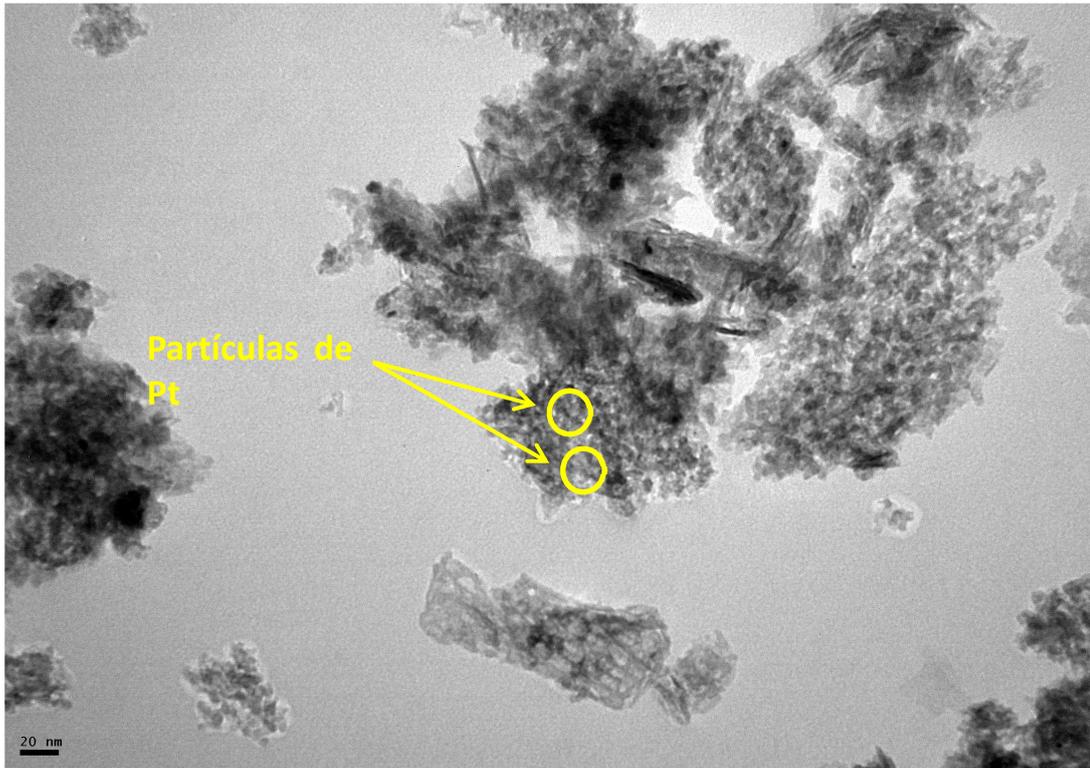


Figura 3.9. Micrografía del catalizador 1% Pt/ γ Al₂O₃.

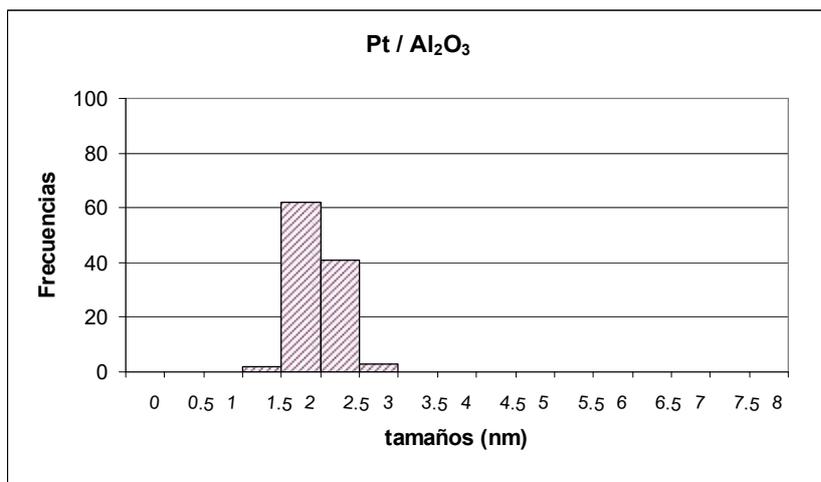


Figura 3.10. Histograma de distribución del tamaño de partícula para el catalizador 1%Pt/ γ Al₂O₃.

Siendo n_i el número de partículas con un diámetro d_i , pueden calcularse y graficarse distintos tipos de distribuciones.

La distribución de número es obtenida graficando n_i en función de d_i , el diámetro promedio es:

$$D_L = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \text{ Ecuación 3.2.}$$

El tamaño medio de partículas d_{TEM} se obtiene graficando $n_i d_i^2$ en función de d_i con un diámetro medio superficial igual a:

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \text{ Ecuación 3.3.}$$

El tamaño medio de partículas suele ser mucho más útil que la distribución de número debido a la estrecha relación, que se sabe que existe, entre las propiedades catalíticas y el área superficial. Además estos datos se relacionan directamente con medidas obtenidas por quimisorción.

Por último, puede obtenerse también un diámetro medio de volumen, que si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos x.

$$D_{VW} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \text{ Ecuación 3.4.}$$

A partir de estos datos es posible calcular la dispersión de la fase activa. Para los catalizadores de Pt el cálculo de la dispersión se realizó según (Bideberripe, H. P., 2011):

$$D = \frac{6 M_{Pt}}{\sigma \rho_{Pt}} \left(\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^3} \right) \text{ Ecuación 3.5.}$$

Donde:

M_{Pt} : Masa molecular de Pt

n_i : Número de partículas con diámetro d_i

σ : Área ocupada por un mol de Pt: $3,75 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$

ρ_{Pt} : Densidad de Pt: 21,45 g/mL

Para los catalizadores de Pd el grado de dispersión de metal (D) se calcula a partir de la distribución del tamaño de partícula de Pd obtenido a partir de mediciones de TEM por la siguiente ecuación (Yang, J., 2008), suponiendo partículas esféricas:

$$D = \frac{6M_{Pd}}{\sigma\rho_{Pd}} \left(\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^3} \right) \text{ Ecuación 3.6.}$$

Donde:

M_{Pd} : Masa molecular de Pd

n_i : Número de partículas con diámetro d_i

σ : Área ocupada por un mol de Pd: $4,74 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$

ρ_{Pd} : Densidad de Pd: 12 g/mL

La distribución del tamaño de partícula de los catalizadores estudiados se determinó en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100 Cx, perteneciente a CRIBABB (Bahía Blanca) con resolución de 6 Å y un voltaje acelerador de 100 kV. Las magnificaciones de trabajo fueron 80000 y 100000. Previo al análisis, los catalizadores se redujeron, luego se tomaron 10 mg, previamente molidos, se suspendieron en unos mililitros de agua bidestilada y se colocaron 5 min en un baño ultrasónico. Finalmente se colocaron gotas de esta solución sobre una grilla de cobre, provista de un film, y se la dejó secar a temperatura ambiente durante 1 hora. El estudio se realizó en campo claro, obteniéndose una imagen directa del catalizador, como se muestra en la **Figura 3.9**.

3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de la abreviatura en inglés de *Scanning Electron Microscopy*) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Puede informar la rugosidad, la porosidad, la forma de los cristales o partículas presentes en el catalizador. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Además, permite realizar un

análisis químico elemental, informando presencia de elementos químicos y la distribución de dichos elementos en el volumen analizado.

La microscopía electrónica encuentra su origen en la interacción de los electrones con la materia, cuando a la misma se la somete a un haz de electrones. Los electrones pueden interactuar tanto con el núcleo del átomo, como con los electrones que se encuentran débilmente ligados a ese núcleo. Como consecuencia de esta interacción puede cambiar la dirección de la trayectoria del electrón incidente y/o su energía. Este fenómeno es lo que se denomina dispersión. El resultado de estas “colisiones” puede ser la transferencia de energía hacia el espécimen y la producción de diversos tipos de emisiones, sea de partículas como de fotones. Para que el haz de electrones alcance la muestra se debe operar en condiciones de vacío. Durante la interacción de este haz con la muestra se producen numerosos procesos: generación de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X, electrones Auger, etc. en un volumen sobre la superficie denominado volumen de interacción. La **Figura 3.11.** representa el volumen de interacción y los procesos posibles.

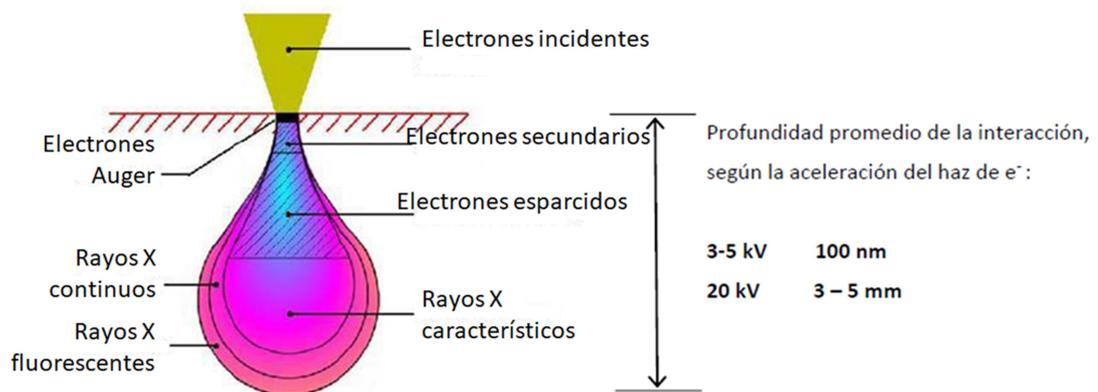


Figura 3.11. Volumen de interacción SEM.

A diferencia de la microscopía electrónica de transmisión, que requiere que los electrones atraviesen la muestra, en SEM la imagen se forma por los electrones dispersados al incidir sobre la superficie de la muestra. A lo largo de su trayectoria a través del vacío, el haz de electrones tiende a separarse a raíz de las fuerzas de repulsión electrostáticas. Un campo eléctrico, generado por placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo, tal como se muestra en la **Figura 3.12.** Por último,

previo a alcanzar la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, que a su vez permite hacer un barrido en la zona a analizar. De este modo, un detector puede dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida puede realizarse un "mapa" de la superficie en cuestión.

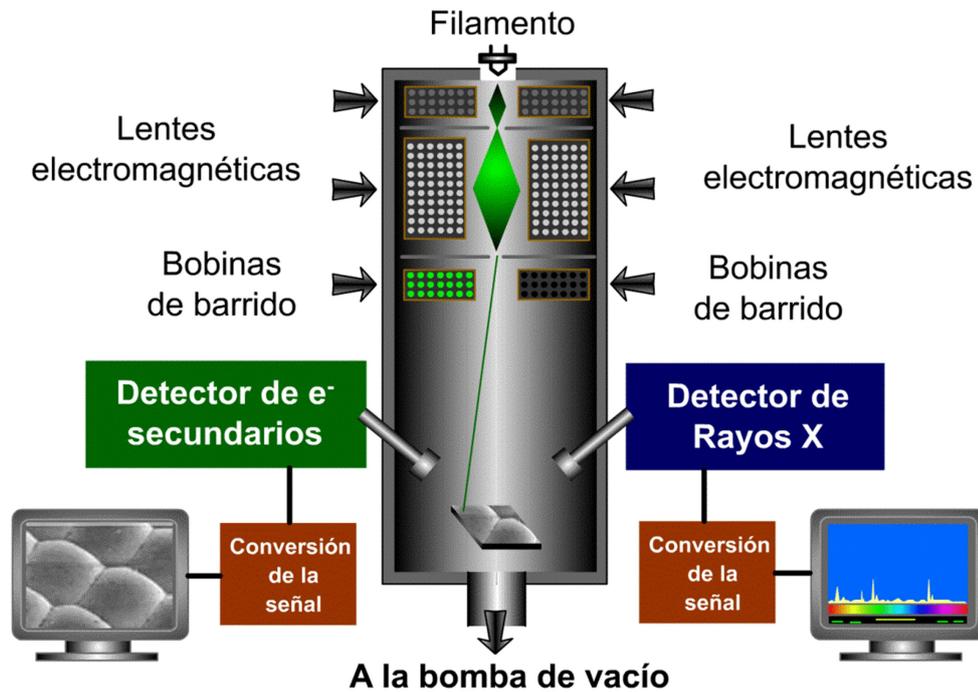


Figura 3.12. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Una característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación). La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas.

La espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés, *Energy Dispersive X Ray Spectroscopy*) es una técnica conjunta a un microscopio electrónico de barrido y es resultado de la interacción de un haz de electrones con el sólido. El bombardeo de la muestra con electrones produce la emisión de rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente. De esta forma se

obtiene un instrumento para el estudio de estructuras a escala micrométrica, que proporciona un espectro con los elementos más probables localizados en el área observada (Martínez Carreón, M. de J., 2012).

Las mediciones de microscopía electrónica de barrido / espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM / EDX) se realizaron, durante la presente Tesis, utilizando un equipo FEI Quanta 200 SEM equipado con EDX (EDX SDD Apollo 40). Para sacar conclusiones sobre la distribución de los componentes en las muestras fueron tomadas imágenes de electrones dispersos (EEB). A modo de ejemplo se presenta en la **Figura 3.13**. la micrografía SEM del catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ tomando el punto E1 del recuadro para el espectro EDX.

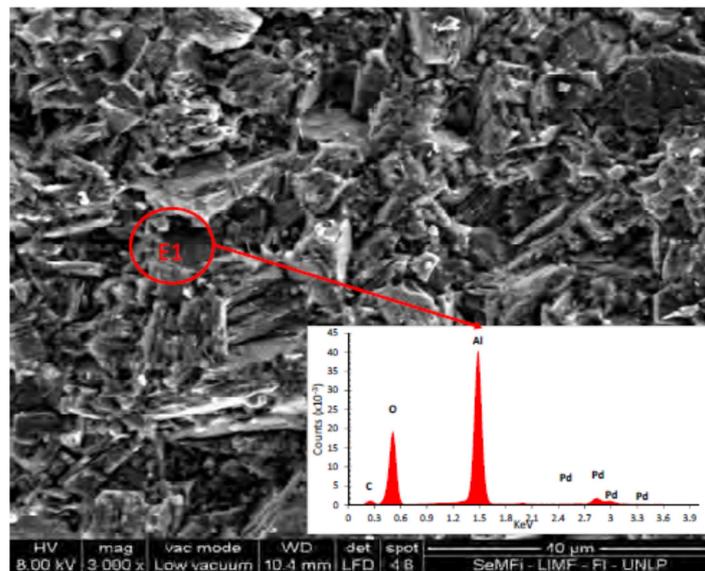


Figura 3.13. A modo representativo se muestra la micrografía SEM del catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ tomando el punto E1 del recuadro para el espectro EDX.

3.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS, por su sigla en inglés de *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoelectrónico, que consiste en la emisión de electrones procedentes de los niveles internos de los átomos que se produce cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X monoenergético de alta energía ($h\nu$). Cuando la energía del fotón excede la energía de ligadura del electrón excitado, este se emitirá con una cierta energía cinética, que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico.

La **Figura 3.14.** muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por E_b , E_b' y E_b'' , representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.

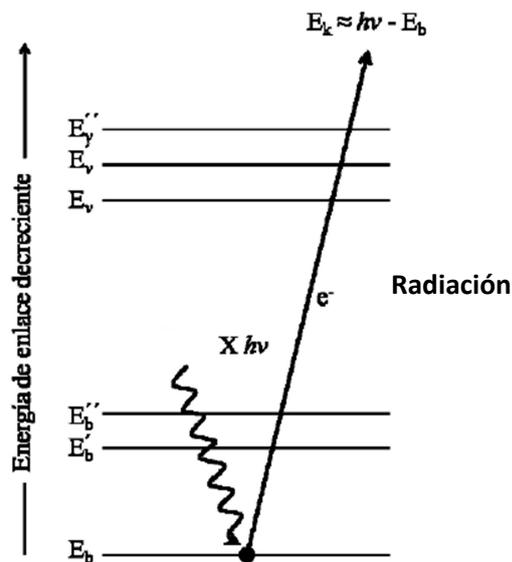


Figura 3.14. Esquema del proceso de XPS.

Como se muestra en la **Figura 3.14**, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos x de energía designada como $h\nu$ desplaza a un electrón (e^-) de un orbital K de energía E_b . La reacción se puede representar por:



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva más que el átomo, molécula o ión representado por A, debido a la pérdida de ese electrón.

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación:

$$E_b = hv - E_k - W \quad \text{Ecuación 3.7.}$$

Donde hv es la energía de excitación, E_k la energía cinética del electrón excitado y W es la función de trabajo del espectrómetro. La energía de enlace de un electrón, es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que ha sido emitido.

Un diagrama esquemático del aparato se ilustra en la **Figura 3.15.** en donde se encuentran representados los componentes principales, incluido el analizador de energía de electrones, la fuente de rayos X, la pistola de iones, el monocromador de rayos X y la bomba de vacío.

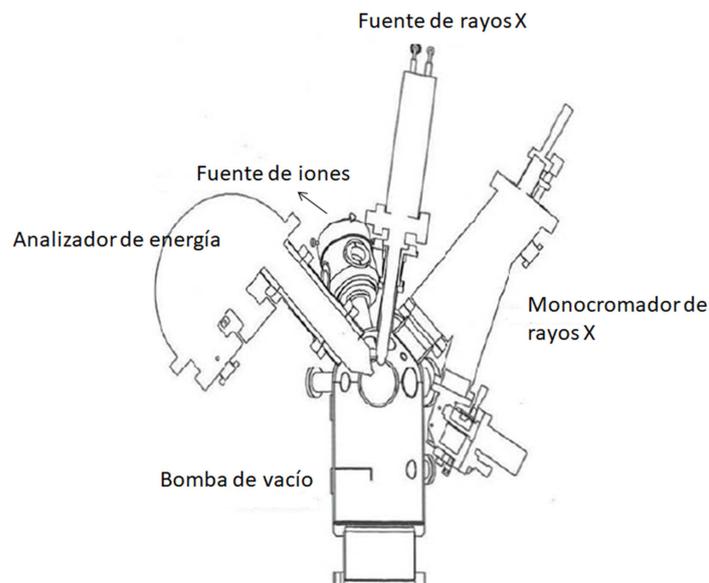


Figura 3.15. Esquema de un espectrómetro XPS.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la

energía de enlace de los mismos. Cada elemento se identifica por una energía de enlace, aunque lo más importante se basa en que se puede obtener información sobre el entorno químico del átomo (estado de oxidación y coordinación) a partir de pequeñas variaciones de la misma. Las energías de enlaces aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta.

También pueden llevarse a cabo medidas cuantitativas ya que la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra. Esta técnica es superficial, ya que solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y llegar al detector (Faraldos M., 2002).

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga positiva de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones y el desplazamiento a energías de ligadura mayores. Este efecto puede resolverse con el uso de un patrón interno si se supone que este desplazamiento es homogéneo en toda la muestra. Así, es habitual tomar como energía de enlace de referencia la de los electrones 1s del carbono (284,6 eV) que se encuentran presentes en todas las muestras como consecuencia de la contaminación de hidrocarburos ambientales adsorbidos.

Los análisis XPS que se realizaron en la presente Tesis fueron llevados a cabo en dos equipos. Un equipo utilizado fue ESCA 750 Shimadzu equipado con una fuente de rayos X de Mg K α (1253,6 eV) y un analizador hemiesférico. Las muestras frescas fueron colocadas en un accesorio que permitió su transferencia desde la cámara de pretratamiento a la cámara de análisis. Las muestras fueron reducidas *in situ* a 300°C durante 1 h. La energía de enlace (BE) del pico de C1s a 284,6 eV se tomó como referencia. Otros análisis fueron realizados en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS

150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al operado a 100 W. La presión durante la medida fue menor a $2,10^{-8}$ mbar. Las muestras fueron soportadas en cinta de doble faz de cobre sobre el portamuestra del instrumento y luego evacuadas hasta ultra alto vacío durante al menos 12 h antes de las lecturas. Las energías de enlace fueron también corregidas con la señal de C1s a 284,6 eV, la cual está asociada al carbón adventicio debido a la contaminación superficial de la muestra. La cuantificación de las especies presentes en los catalizadores se realizó mediante la deconvolución de las distintas señales de los elementos empleando el programa Casa XPS. En todos los casos se ajustó las señales con una combinación de funciones Gaussiana- Lorentziana con una relación de 30/70. Las áreas de los picos obtenidas de esta manera fueron usadas para determinar la composición superficial usando el método de los factores de sensibilidad (Wagner C.D., 1981).

3.4.6. Caracterización textural: isotermas de adsorción de N₂.

La fisisorción de N₂ es utilizada para determinar propiedades texturales de los sólidos porosos: superficie específica, distribución de poros, volumen de poros y diámetro medio de poros. El método BET permite determinar el área superficial específica de los sólidos a partir de datos obtenidos por fisisorción de N₂.

3.4.6.1. Método BET.

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, que tan rápido se quema un sólido, que tan pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, que tan satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o que tan efectivamente elimina un contaminante.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Brunauer, S., 1938) y (Gregg, S.J., 1982) es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

En la literatura se pueden encontrar muchas isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad, la mayoría de estas isotermas pueden ser agrupadas convenientemente según la clasificación de la IUPAC.

En las recomendaciones de la IUPAC de 1985, las isotermas de fisisorción se agruparon en seis tipos. Sin embargo, durante los 30 años siguientes se han identificado varios nuevos tipos característicos de isotermas y se ha demostrado una estrecha relación con estructuras particulares de poros. Así es que en 2015, se estableció una nueva clasificación actualizada de las isotermas de fisisorción (Thommes M., 2015), la cual se muestra en la **Figura 3.16**.

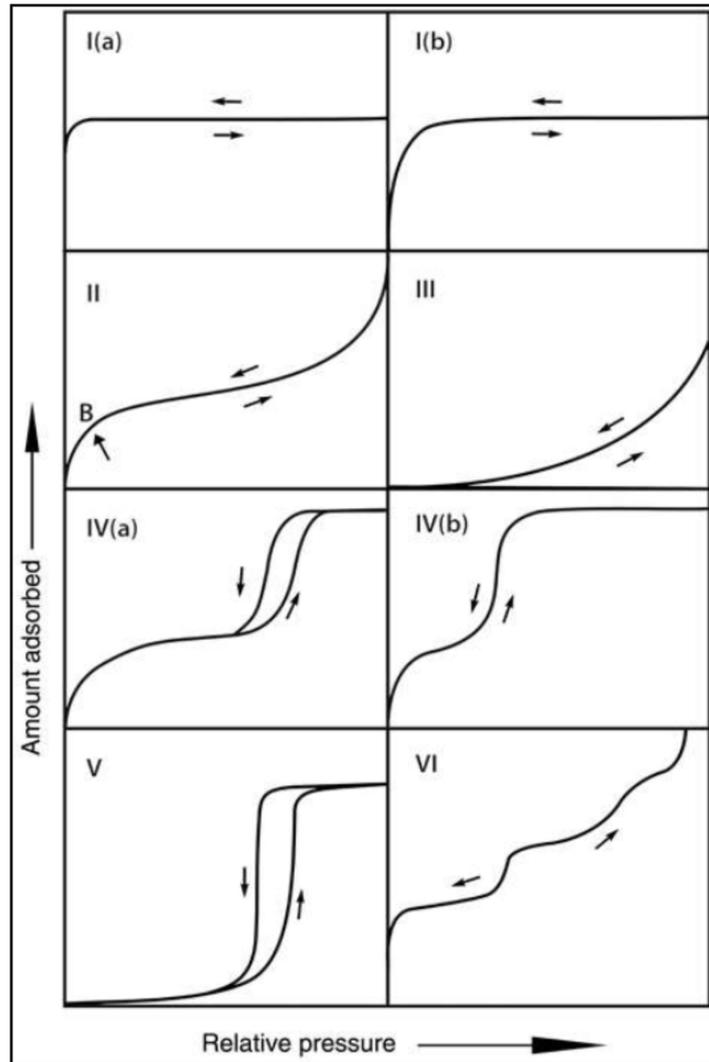


Figura 3.16. Clasificación de las isothermas de fisisorción según IUPAC.

Cada tipo de isoterma obtenida se asocia a un determinado tipo de proceso de adsorción y tipo de sólido. Las isothermas reversibles del tipo I se dan en los sólidos microporosos que tienen relativamente pequeñas superficies externas (por ejemplo, algunos carbones activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos). Una isoterma de tipo I es cóncava al eje p/p_0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite. Esta limitación de la capacidad de adsorción se rige por el volumen de microporos accesible más que por el área de superficie interna.

Una curva empinada a muy baja p/p_0 es debido a que se favorecen las interacciones adsorbentes-adsorbato en microporos estrechos (microporos de dimensiones moleculares), lo que resulta en el llenado de microporos a muy baja p/p_0 .

Clasificación de los poros según IUPAC (1985) (Sing K. S. W., 1985):

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1- Microporo < 2 nm
(2015) | que a su vez se clasifica según IUPAC
1,1 Ultramicroporo < 0,7 nm
1,2. Supermicroporo > 0,7nm |
| 2- Mesoporo 2 - 50 nm | |
| 3- Macroporo > 50 nm | |

Para la adsorción de nitrógeno y de argón a -196°C y -186°C , las isothermas de tipo I (a) son producidas por materiales microporosos que tienen microporos principalmente estrechos (de ancho $< \sim 1$ nm); Las isothermas del tipo I (b) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo amplios microporos y posiblemente mesoporos más estrechos ($< \sim 2,5$ nm).

Las isothermas reversibles de tipo II se dan por la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones hasta altas relaciones p/p_0 . Si la rodilla (punto B) es aguda, por lo general corresponde a la finalización de la cobertura de monocapa. Una curvatura más gradual (es decir, un punto B menos distintivo) es una indicación de una cantidad significativa de solapamiento de cobertura de monocapa y la aparición de adsorción de múltiples capas. El espesor de la multicapa adsorbido en general, parece aumentar sin límite cuando $p/p_0 = 1$.

En el caso de una isoterma de tipo III, no hay punto B y por lo tanto no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. En contraste con las isothermas tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, a $p/p_0 = 1$).

Las isothermas del tipo IV están dadas por adsorbentes mesoporosos (por ejemplo, muchos geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos).

El comportamiento de adsorción en sistemas mesoporos está determinado por las interacciones adsorbato-adsorbente y también por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción monocapa-multicapa inicial en las paredes del mesoporo, que toma la misma forma de la parte correspondiente de una isoterma de Tipo II, se sigue por condensación en los poros; fenómeno por el cual un gas se condensa a una fase similar a un líquido en un poro a una presión p menor que la presión de saturación p_0 del líquido bulk. Una característica típica de las isotermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión).

En el caso de una isoterma tipo IVa, la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho de poro excede un cierto valor crítico, que depende del sistema de adsorción y de la temperatura (por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno y argón en poros cilíndricos, a -196°C y -186°C , respectivamente, la histéresis comienza a ocurrir para los poros más anchos de ~ 4 nm). Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho, se observan isotermas de tipo IVb totalmente reversibles.

En el rango bajo de la relación p/p_0 , la forma isotérmica del Tipo V es muy similar a la del Tipo III y esto se puede atribuir a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A mayor p/p_0 , el agrupamiento molecular es seguido por el llenado de poros. Por ejemplo, se observan isotermas de tipo V para la adsorción de agua sobre adsorbentes hidrófobos micro y mesoporosos. La isoterma reversible de tipo VI es representativa de la adsorción capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de cada capa representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que lo agudo de la capa depende del sistema y de la temperatura. Entre los mejores ejemplos de las isotermas de Tipo VI se encuentran las obtenidas con argón o criptón a baja temperatura sobre carbón negro grafitado (Thommes M., 2015).

El método BET de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la **Ecuación 3.8.**:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.8.}$$

Donde:

P: es la presión de equilibrio

P₀: es la presión de saturación del N₂ a -196°C

V: es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm de presión y 0°C) a la presión parcial P del adsorbato.

V_M: es el volumen de gas requerido para formar una monocapa.

C: es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_M) se utilizan los datos de los volúmenes adsorbidos correspondientes a las presiones relativas (P/P₀) de adsorbato (N₂). Con estos datos, reemplazando en P/[V.(P₀-P)] y en P/P₀, por regresión lineal con la **Ecuación 3.8.** se obtiene una recta cuya pendiente es (C-1)/(V_M.C) y la ordenada al origen es 1/(V_M.C). Si a la pendiente se la llama A y a la ordenada al origen B, se tiene:

$$A = \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right)$$

$$B = \frac{1}{V_M \cdot C}$$

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_M), se obtiene el área de la superficie (S_{BET}) de la muestra a partir de la **Ecuación 3.9.**:

$$S_{BET} = \frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_0 \cdot a}{v \cdot W} \quad \text{Ecuación 3.9.}$$

Donde:

S_{BET}: es la superficie específica (m²/g)

V_M: es el volumen de gas requerido para formar una monocapa.

N₀: es el número de Avogadro (6,02 x 10²³ moléculas. g/mol).

a: área ocupada por una molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm²).

v: es el volumen molar 22400 cm³/gmol.

W: masa de muestra (g).

3.4.6.2. Resultados de caracterización textural de los soportes.

Los soportes de los sistemas catalíticos utilizados en la presente Tesis fueron analizados por adsorción física de N_2 a $-196^\circ C$ usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. A partir de este estudio se determinaron sus propiedades texturales como superficie específica mediante el método BET, distribución de poros, volumen de poro y diámetro medio de poro.

En la **Figura 3.17.** se muestra la isoterma de adsorción obtenida para la muestra de carbón activado, la cual es de tipo I(a) de acuerdo a la clasificación establecida por las recomendaciones de IUPAC 2015 (Thommes M., M., 2015), es decir es cóncava al eje p/p_0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite.

La alta energía de adsorción de los microporos hace que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que genera la aparición de un *plateau*.

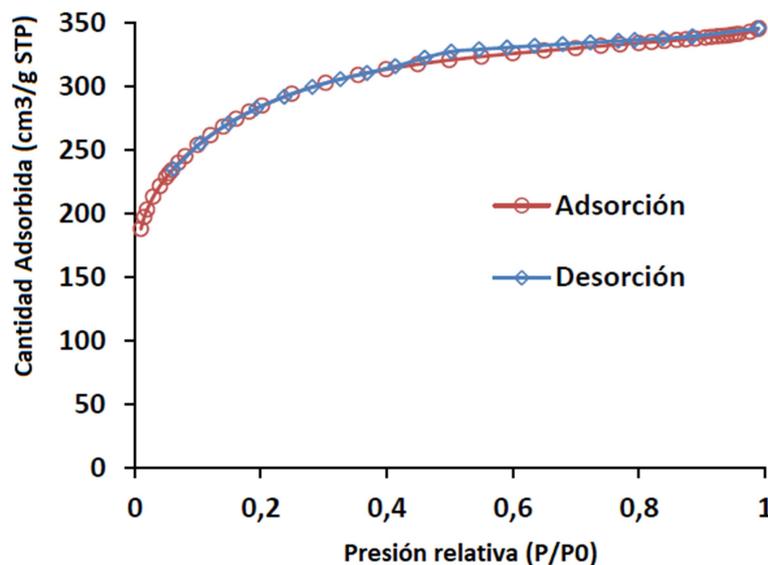


Figura 3.17. Isooterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ del soporte C empleado en esta Tesis.

La isoterma de $\gamma-Al_2O_3$, como puede observarse en la **Figura 3.18.** es de tipo IV (a) de acuerdo a la clasificación IUPAC.

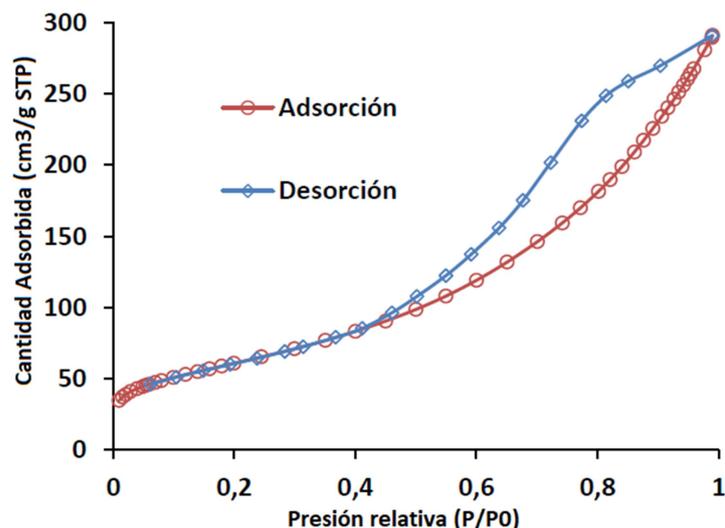


Figura 3.18. Isotherma de adsorción de N₂ a -196°C del soporte γ-Al₂O₃ empleado en esta Tesis.

La **Tabla 3.3.** resume los datos de las propiedades texturales de los soportes utilizados para la preparación de catalizadores utilizados en la presente Tesis. El soporte Carbón activado y γ-Al₂O₃ presentan valores elevados de superficie específica ($S_{BET}=1011 \text{ m}^2/\text{g}$ y $216 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente).

La γ-Al₂O₃ presenta un diámetro de poro de 75 Å (7,5 nm) que corresponde a la clasificación de los poros según IUPAC (1985) a mesoporo, coincidente con lo determinado con la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C realizada para dicho soporte. En cambio con el carbón, se observó un diámetro de poro de 26 Å (2,6 nm) que según la clasificación de poros corresponde a materiales mesoporosos, pero según la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C realizada para dicho soporte presenta un comportamiento microporoso. Esto puede deberse a que el valor del diámetro del poro se encuentra muy cercano al límite de dicha clasificación.

Tabla 3.3. soportes de los sistema catalíticos empleados

Soporte	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Carbón	1011	0,53
γ- Al ₂ O ₃	216	0,45

3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol.

3.5.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado.

Los experimentos de actividad catalítica fueron llevados a cabo en un reactor discontinuo de vidrio de 250 mL tal como se muestra en la **Figura 3.19**. ubicado sobre un agitador magnético "Velp Scientifica" AREX Digital PRO, de origen italiano.



Figura 3.19. Reactor instalado en el laboratorio.

El funcionamiento del mismo es del tipo discontinuo, ya que todos los reactivos y el catalizador son incorporados antes de comenzar la reacción. En la **Figura 3.20**. se muestra un esquema del reactor con todos sus detalles constructivos. La regulación de la temperatura se realiza mediante un controlador de temperatura incorporado en el agitador magnético "Velp Scientifica" AREX Digital PRO, que regula desde la temperatura ambiente hasta 370°C. La regulación de la temperatura de la muestra es de $\pm 1,0^\circ\text{C}$ en conexión con la termocupla PT100 de acero inoxidable, con una precisión de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La agitación del sistema se realiza por medio de un buzo magnético ubicado en el fondo de tanque. Para la toma de muestra se utiliza una jeringa de 1cm³.

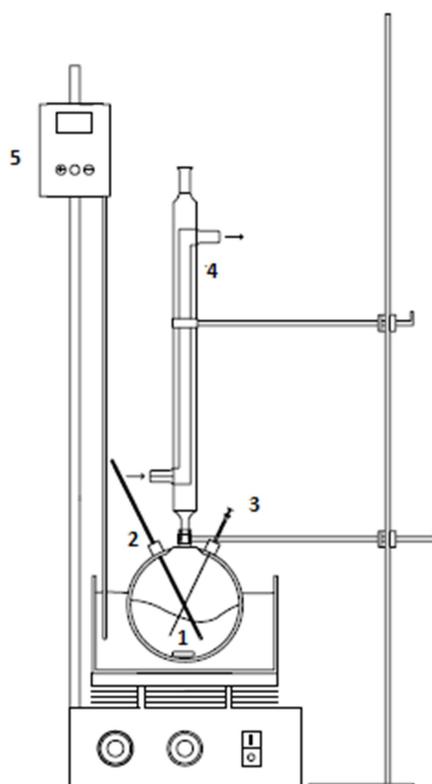


Figura 3.20. Esquema del reactor utilizado en las reacciones de oxidación.

1. Buzo magnético
2. Termómetro
3. Jeringa para toma de muestra
4. Refrigerante
5. Termostato para la regulación de temperatura con termocupla.

3.5.2. Análisis cromatográfico de la muestra de reacción.

3.5.2.1. Características de equipo y condiciones del análisis.

Para realizar el análisis de las muestras extraídas del reactor se utilizó un equipo de cromatografía líquida (HPLC) utilizando un equipo UHPLC DIONEX UltiMate 3000 con detectores de UV a 210 nm e índice de refracción (RI) después de la separación en una columna de exclusión iónica PhenoSphere 5 μ Sax 80 A (250x4,6mm) a 50°C. La composición de la fase móvil fue 5 mM H₂SO₄ a un caudal de 0,6 mL/min. Los productos fueron identificados por comparación con patrones puros (Sigma Aldrich).

En estas condiciones de análisis se obtuvieron los cromatogramas a partir de los cuales se realizaron los cálculos de conversión y selectividad según se explica a continuación en el presente capítulo. A modo de ejemplo, se muestran los cromatogramas obtenidos luego de 4 horas de reacción con el catalizador PtBi_{0.50}/C. En la **Figura 3.21.** se presentan los resultados obtenidos con el detector RI y en la **Figura 3.22.** los correspondientes a los obtenidos con un detector por UV a 210 nm. En ambos cromatogramas se muestran los picos de los reactivos y productos de reacción con el mencionado catalizador.

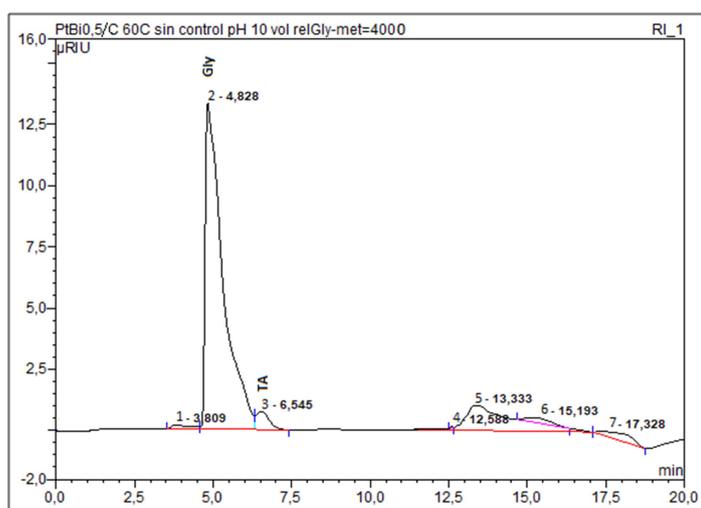


Figura 3.21. Cromatograma típico de HPLC obtenido luego de 4 h de reacción con detector RI con catalizador PtBi_{0.50}/C.

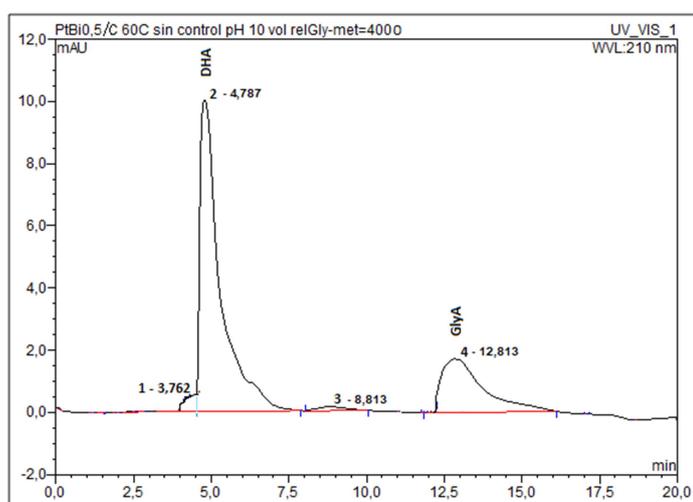


Figura 3.22. Cromatograma típico de HPLC obtenido luego de 4 h de reacción con detector UV con catalizador PtBi_{0.50}/C.

3.5.2.2. Cálculo de conversión y selectividad.

La conversión se determinó mediante el seguimiento de la concentración de glicerol con el tiempo según la **Ecuación 3.10.**:

$$x_{Gly} = \frac{M_{Gly}^0 - M_{Gly}^t}{M_{Gly}^0} \quad \text{Ecuación 3.10.}$$

Donde:

x_{Gly} : es la conversión del glicerol

M_{Gly}^0 : es la concentración molar inicial del glicerol

M_{Gly}^t : es la concentración molar del glicerol a tiempo t.

De acuerdo a lo propuesto por Gross y colaboradores (Gross, M. S., 2015), la selectividad de los productos i (S_i) fue calculada usando la siguiente **Ecuación 3.11.**:

$$S_i = \frac{M_i^t}{(M_{Gly}^0 - M_{Gly}^t)} \cdot \frac{n_i}{3} \quad \text{Ecuación 3.11.}$$

Donde:

M_i^t : es la concentración molar del compuesto i a tiempo t

n_i : es el número de átomos de carbono en el compuesto i

3.6. Referencias.

Augustine R. L. (1996). *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. New York: M. Dekker. (pp. 161-163)

Bansal R. C., Donnet J.B., Stoeckli F., (1988). *Active carbon*. New York: Marcel Dekker, INC

Basset J.M. y Choplin A. (1983). Surface organometallic chemistry: A new approach to heterogeneous Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis*, 21 (1-3), 95-108

Basset J. M., Psaro R., Roberto D., Ugo R., (2009) *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim pag. 241

Bideberripe, H. P., Ramallo-López, J. M., Figueroa, S. J. A., Jaworski, M. A., Casella, M. L., & Siri, G. J. (2011). Ge-modified Pt/SiO₂ catalysts used in preferential CO oxidation (CO-PROX). *Catalysis Communications*, 12(14), 1280–1285 doi:10.1016/j.catcom.2011.04.028

Busca, G. (2014). The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today*, 226, 2–13. doi:10.1016/j.cattod.2013.08.003

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. doi:10.1021/ja01269a023

Delbecq, F. (1995). Competitive C=C and C=O Adsorption of α - β -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach. *Journal of Catalysis*, 152(2), 217–236. doi:10.1006/jcat.1995.1077

Didillon B., (1991). Tesis University of Lyon I (France)

Faraldos M. y Goberna C. (2002), Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., (1982) Surface Area and Porosity.

Gross, M. S., Sánchez, B. S., & Querini, C. A. (2015). Glycerol oxidation in liquid phase: Highly stable Pt catalysts supported on ion exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, 501, 1–9. doi:10.1016/j.apcata.2015.04.026

Ioannidou O. y Zabaniotou A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005. doi:10.1016/j.rser.2006.03.013

Innes, R. W., Fryer, J. R., & Stoeckli, H. F. (1989). On the correlation between micropore distribution obtained from molecular probes and from high resolution electron microscopy. *Carbon*, 27(1), 71–76. doi:10.1016/0008-6223(89)90158-9

Jones A., Mc Nicol B., (1986). Temperature Programmed Reduction for Solid Material Characterization, New York

Lesage P., Clause O., Moral P., Didillon B., Candy J.P, Basset J. M, (1997). *Top. Catal.* (4) 211

Levin I., Brandon D., Am J. (1998). Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *J. Am. Ceram. Soc.* (81) 1995–2012

Mäki-Arvela, P., Hájek, J., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2005). Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 292, 1–49. doi:10.1016/j.apcata.2005.05.045

Maquirriain M. A., Neyertz C. A., Querini C. A., Pisarello M. L. (2021) Crude glycerine purification by solvent extraction. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, doi.org/10.1007/s43153-021-00164-9

Marijuan de Santiago L. (1988). Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo: determinación de los coeficientes de difusión interna. (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid

Margitfalvi J., Hegedüs M., Göbölös S., Kern-Tálas E., Szedlacsek P., Szabó S., Nagy F. (1984). Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Germany, 4 p. 903

Margitfalvi, J. (1998). Formation of multilayered tin organometallic surface species. Preparation of new type of supported Sn–Pt catalysts. *Catalysis Today*, 43(1-2), 29–49. doi:10.1016/s0920-5861(98)00165-5

Martínez Carreón, M. de J. (2012). Propiedades catalíticas del sistema Co(X)/Fe(Y)/HMS para la síntesis de Fischer–Tropsch. CICESE.

Rodríguez Reinoso F. (2009), Retos Actuales en la Síntesis y Aplicación de Carbones Activados. Plenaria 3, 1º Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA.).

Sakashita, Y., Araki, Y., & Shimada, H. (2001). Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 215(1-2), 101–110. doi:10.1016/s0926-860x(01)00524-5

Siesler, H. W., Ozaki, Y., Kawata, S., & Heise, H. M. (Eds.). (2001). *Near-Infrared Spectroscopy*. doi:10.1002/9783527612666

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619

Stoeckli, H. F. (1990). Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon*, 28(1), 1–6. doi:10.1016/0008-6223(90)90086-e

Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Analytical Techniques in the Sciences*. doi:10.1002/0470011149

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to

the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).
Pure and Applied Chemistry, 87(9-10). doi:10.1515/pac-2014-1117

Travers C., Bournonville J.P. y Martino G. C., (1984). Proceedings of the 8th
International Congress on Catalysis, Berlin, Germany, p. 891

Volpe, M. A., (1991) Tesis Universidad del Sur (Argentina)

Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V., Taylor J.A., Raymond R.H., Galc L.H., (1981)
Surf. Interface Anal. (3) 211-225

Wu, P., Cui, P., Alves, M. E., Peijnenburg, W. J. G. M., Liu, C., Zhou, D., ... Wang, Y.
(2019). Interactive effects of rice straw biochar and γ -Al₂O₃ on immobilization of Zn.
Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.03.07

Yang, J., Tschamber, V., Habermacher, D., Garin, F., & Gilot, P. (2008). Effect of
sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments
and modeling. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(3-4), 229–239.
doi:10.1016/j.apcatb.2008.02.018

CAPITULO 4

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

RESUMEN DEL CAPITULO

En el presente capítulo se detalla el modo de preparación de todos los catalizadores monometálicos y bimetálicos que fueron utilizados en la presente Tesis, sobre los soportes alúmina y carbón que han sido descritos en el capítulo anterior. Además, se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización realizada mediante las distintas técnicas fisicoquímicas descritas anteriormente.

4.1. Preparación de catalizadores monometálicos.

4.1.1. Preparación del catalizador Pt/C.

El carbón activado comercial NORIT GAC 1240W, con un área superficial BET 1011 m²/g, tamizado entre 60 mesh (0,246 mm) y 100 mesh (0,147 mm), un volumen del poro 0,53 cm³/g y un diámetro de poro BJH 26 Å fue utilizado como soporte. El catalizador monometálico Pt/C fue preparado por impregnación con una solución acuosa 5% (NH₄)₂[Pt Cl₄] (Sigma–Aldrich 99,5% de pureza) tomando una cantidad apropiada para tener una concentración al 1% en peso de Pt tal como se muestra en la **Figura 4.1**. Luego de agitar 24 h la evaporación se llevó a cabo en dos etapas, primero sobre un mechero y luego hasta sequedad en una estufa a 105°C (Coloma F., 1994). Posteriormente, se procedió a la activación del Pt mediante su reducción en corriente H₂ a 400°C durante 2 h.

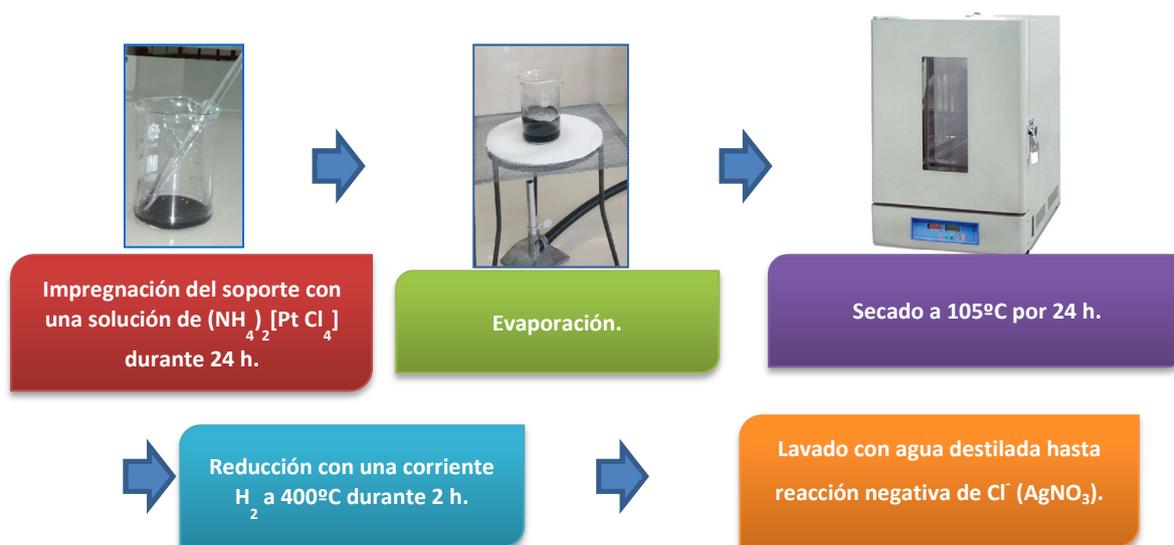


Figura 4.1. Preparación del precursor del catalizador Pt/C por impregnación del carbón con una solución acuosa 5% (NH₄)₂[Pt Cl₄].

Antes de proceder a la impregnación con el promotor correspondiente, se eliminaron los cloruros presentes en el catalizador. Para hacer esto, el sólido se lavó con agua destilada hasta que no hubo cloruros, verificado por reacción negativa con nitrato de plata.

4.1.2. Preparación del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃.

El catalizador 1%Pt/ γ Al₂O₃ se preparó por intercambio iónico con una solución acuosa al 5% de (NH₄)₂[PtCl₄] (Sigma–Aldrich 99,5% de pureza), de manera tal de generar una concentración 1% p/p de metal en el catalizador monometálico. La γ - Al₂O₃ comercial Air Products, con un área superficial S_{BET} = 216 m²/g, antes de ser utilizada como soporte fue calcinada a 500°C durante 2 h. Previo a esto se molió a un tamaño entre 60 mesh (0,246 mm) y 100 mesh (0,147 mm). Luego de estar en contacto la solución de platino con el soporte durante 24 h con agitación frecuente, se separó el sobrenadante por decantación y se procedió a secar en estufa a 105°C. El Pt se redujo con formaldehído al 37% en un medio de KOH al 30% a 0°C. El sólido resultante se secó en estufa a 60°C durante 24h. Luego se eliminó todo el cloruro presente, lavándolo hasta reacción negativa de cloruros verificado con nitrato de plata tal como se muestra en la **Figura 4.2**.

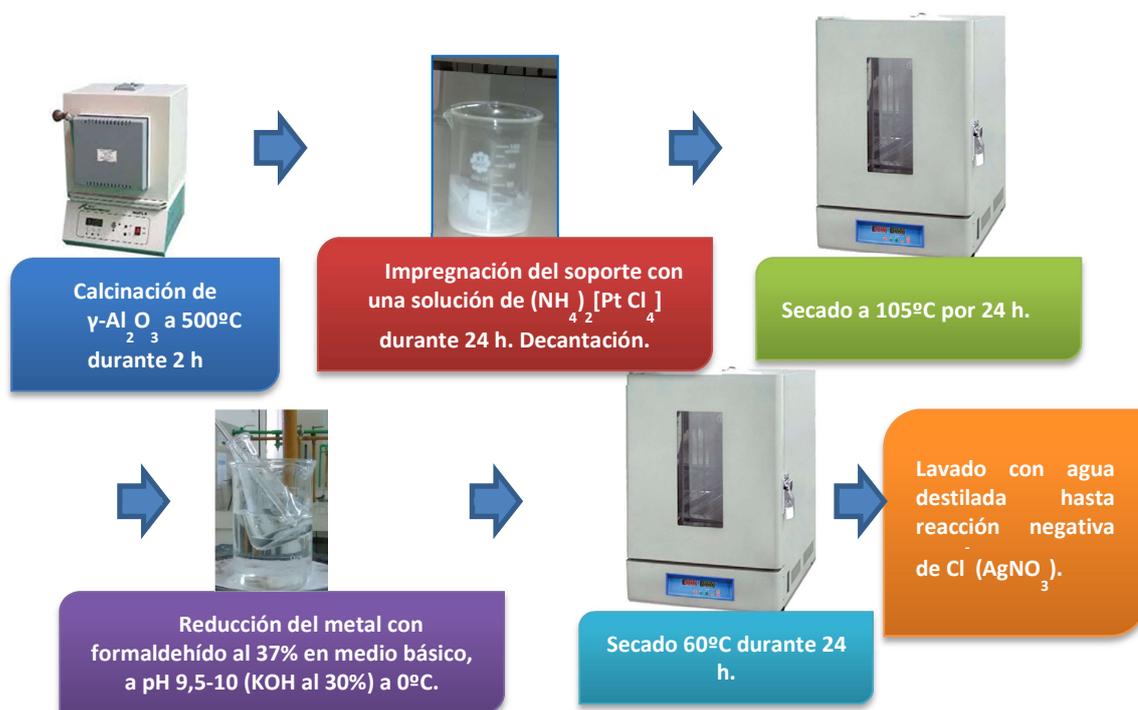


Figura 4.2. Esquema de preparación del catalizador monometálico Pt/ γ -Al₂O₃.

4.1.3. Preparación de catalizador Pd/ γ -Al₂O₃.

El catalizador Pd / γ -Al₂O₃ al 1% p/p se preparó por intercambio iónico con una solución acuosa acidificada de PdCl₂ (Aldrich) tal como se muestra en la **Figura 4.3**. La

masa de PdCl_2 necesario para obtener 1% en peso de Pd en el catalizador final se disolvió en una solución de HCl (0,01 M) para generar un complejo de cloro - paladio soluble en agua. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial utilizada como soporte fue provista por Air Products, con un área superficial de $S_{\text{BET}} = 216 \text{ m}^2/\text{g}$. Para la impregnación se dejó en contacto la solución de paladio con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante 24 h, después de lo cual el líquido se separó por decantación y el sólido se secó en estufa a 105°C durante 24 h. La reducción del paladio se realizó mediante la adición de una solución de formaldehído (37% en peso) y luego una solución de KOH (30% en peso). Para realizar esto, el catalizador de paladio se colocó en un recipiente Erlenmeyer que se sumergió en un baño de agua a 50°C y donde se agregó la solución de formaldehído gota a gota hasta que el catalizador se volvió gris oscuro. Luego se añadió la solución de KOH para alcanzar un valor de pH entre 9,5 y 10,0. Finalmente, se secó en estufa a 60°C durante 24 h. Luego se eliminó el cloruro presente en el catalizador, lavando el sólido con agua destilada hasta que no hubo cloruro, lo cual se verificó con nitrato de plata.



Figura 4.3. Esquema de preparación del catalizador monometálicos $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2. Preparación de catalizadores bimetálicos.

4.2.1. Preparación de catalizadores PtBi_x/C.

Los catalizadores modificados con Bi fueron preparados por impregnaciones sucesivas, tal como muestra la **Figura 4.4.**, empleando tres relaciones atómicas Bi/Pt: 0,25; 0,50 y 1,00. En cada caso, se pesó la cantidad calculada de Bi(NO₃)₃•5H₂O (Sigma Aldrich) 98% de pureza y se disolvió en 5 mL de agua destilada: ácido clorhídrico (1:1). Esta solución fue adicionada a 1 g de catalizador Pt/C y se dejó en reposo durante 24 h. Luego, se llevó a estufa a 105°C durante 24 h. Finalmente fueron reducidos por una corriente de H₂ a 250°C durante 2 h. En la **Tabla 4.1.** se muestra la nomenclatura usada para los catalizadores según la relación atómica Bi/Pt.

Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores de Pt modificados con Bi sobre carbón.

Nomenclatura del Catalizador	Rel. atómica Bi/Pt
Pt/C	-
PtBi _{0.25} /C	0,25
PtBi _{0.50} /C	0,50
PtBi _{1.00} /C	1,00

4.2.2. Preparación del catalizadores PtBi_x/γ Al₂O₃, PtCu_{0.50}/γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/γ Al₂O₃.

Los catalizadores bimetálicos PtMe (Me = Cu y Pb) se prepararon utilizando el método de impregnación, empleando una solución con los correspondientes nitratos con una concentración tal que la relación atómica Me/Pt fuera 0,50. Para activarlos, se los llevó a estufa a 105°C durante 24 h. Finalmente fueron reducidos por una corriente de H₂ a 500°C durante 2 h. Los catalizadores bimetálicos fueron designados PtMe_{0.50}/γAl₂O₃. El Cu(NO₃)₂•3H₂O utilizado fue de marca Anedra con un 98% de pureza y el Pb(NO₃)₂ fue de marca Cicarelli. Ver esquema general de preparación en la **Figura 4.4.**

Los catalizadores bimetálicos PtBi se prepararon utilizando también el método de impregnación, empleando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) 98% de pureza, con una concentración tal para obtener las siguientes relaciones atómicas Bi/Pt: 0,25, 0,50 y 1,00. La cantidad de nitrato de bismuto pesada para obtener la relación atómica indicada se disolvió en una mezcla agua destilada: ácido clorhídrico (1:1). Se dejó en contacto 24 h y luego se llevó a estufa a 105°C durante 24 h. Finalmente fueron reducidos por una corriente de H_2 a 500°C durante 2 h. Ver esquema general en la **Figura 4.4**.

En la **Tabla 4.2** se muestra la nomenclatura utilizada para el catalizador monometálico de Pt sobre alúmina y toda la serie de catalizadores bimetálicos preparados a partir de él.

Tabla 4.2. Nomenclatura de los catalizadores de Pt modificados con diferentes promotores sobre alúmina.

Nomenclatura del Catalizador	Rel. atómica Me/Pt
$\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	-
$\text{PtBi}_{0.25}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,25
$\text{PtBi}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,50
$\text{PtBi}_{1.00}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	1,00
$\text{PtCu}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,50
$\text{PtPb}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,50

4.2.3. Preparación de catalizadores PdPb_x/γ Al₂O₃.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación con $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Cicarelli). Se prepararon cuatro catalizadores bimetálicos cuyas relaciones atómicas Pb/Pd fueron 0,25, 0,50, 1,00 y 1,60. En cada preparación, se pesó una cantidad calculada de nitrato de plomo y se disolvió en 5 mL de agua destilada. Esta solución se añadió al catalizador monometálico. El sistema se dejó en contacto durante 24 h y luego se calentó en un horno a 105°C durante 24 h. Antes de su uso, cada catalizador se redujo en un flujo de hidrógeno durante 2 h a 300°C. Ver esquema general en la **Figura 4.4**.

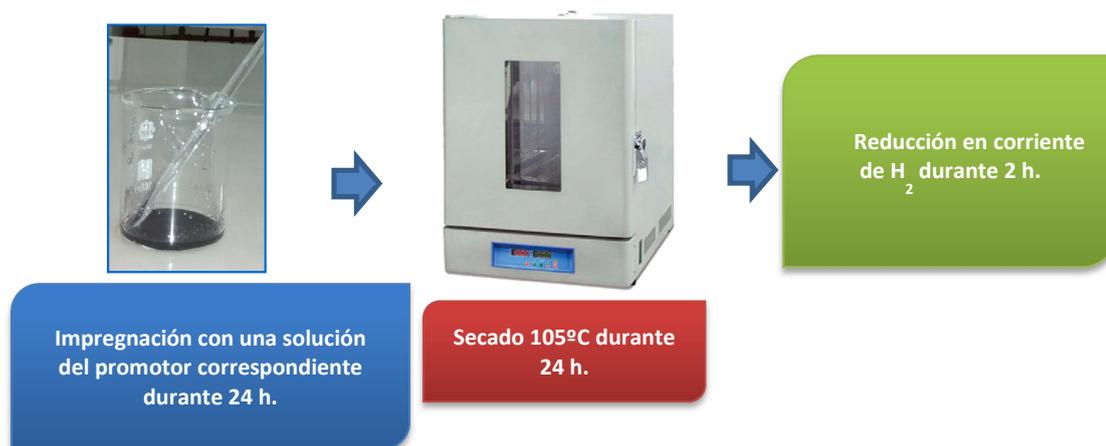


Figura 4.4 Esquema general de preparación de la serie de catalizadores bimetálicos por impregnación.

En la **Tabla 4.3.** se muestra la nomenclatura usada para el catalizador monometálico de Pd y para los catalizadores bimetálicos de PdPb según la relación atómica Pb/Pd.

Tabla 4.3. Nomenclatura de los catalizadores de Pd modificados con Pb sobre alúmina según la relación atómica Pb/Pd.

Nomenclatura del Catalizador	Rel. atómica Pb/Pd
Pd/ γ Al ₂ O ₃	-
PdPb _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	0,25
PdPb _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,50
PdPb _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	1,00
PdPb _{1.60} / γ Al ₂ O ₃	1,60

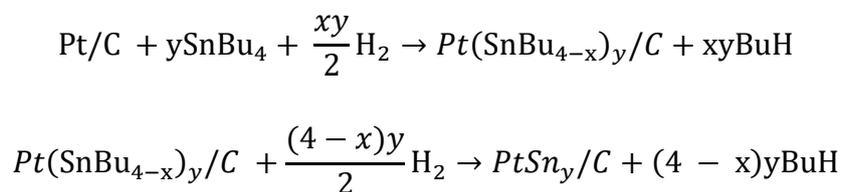
4.2.4. Preparación de catalizadores PtSn_y/C.

Los catalizadores fueron preparados mediante reacciones superficiales controladas, usando las técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M) (Ferretti O.A., 2009). De acuerdo con este procedimiento, el catalizador monometálico de Pt previamente reducido, se hizo reaccionar con una solución de SnBu₄ (Sigma–Aldrich 93%) en un solvente parafínico. Esta reacción transcurre en dos etapas: en la primera (a una temperatura a 90°C o 150°C) tiene lugar la formación de un compuesto organobimetálico, en donde los grupos orgánicos están anclados a la superficie metálica (PtSn-OM). La misma fue llevada a cabo en

atmósfera de H₂ durante 4 h, a 90°C en n-heptano para la relación Sn/Pt 0,4 y a 150°C en n-decano para la relación Sn/Pt 0,8. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la fase líquida se separa y el sólido se lava repetidamente con n-heptano bajo flujo de N₂.

En la segunda etapa (temperatura 400°C) se produce la formación del compuesto bimetalico buscado, después de que todos los grupos butilo que se encuentran en la superficie han sido liberados (PtSn-BM). Para ello se debe someter al sistema obtenido en la primera etapa bajo un flujo de H₂ a 400°C durante 2 h.

Las reacciones que tienen lugar en estas dos etapas se pueden representar por las siguientes ecuaciones:



La especificidad de las reacciones que tienen lugar durante la preparación de catalizadores bimetalicos utilizando técnicas de QOMS/M ha sido probada por varios autores, concluyendo que todo el estaño añadido es selectivamente depositado sobre el metal soportado (Ferretti O.A., 2009) y (Humblot, F., 1998). Así, si la superficie del catalizador monometalico (en nuestro caso Pt/C) se cubre con H₂, la reacción del tetra-n-butilestaño conduce a su depósito selectivo en las partículas de metal y el soporte queda intacto, sin ocurrir ninguna reacción sobre él. Este hecho fue confirmado realizando una reacción blanco: una cantidad dada del soporte de carbono fue puesta en contacto con soluciones de SnBu₄ a las diferentes temperaturas de reacción testeadas (90 y 150 °C). Para ambos casos, se encontró que la cantidad de SnBu₄ fijada fue menor que 1% en peso, después de 5 horas de reacción. La reacción entre SnBu₄ y el catalizador Pt/C reducido fue seguida por cromatografía gaseosa, midiendo la variación de la concentración de SnBu₄ en la solución de impregnación en función del tiempo y determinando a partir de esta diferencia, el contenido de Sn fijado.

La temperatura de reacción y el tiempo de contacto entre el catalizador monometalico y el compuesto de organoestánnico son dos variables fundamentales en

la obtención de un sistema catalítico con una determinada relación Sn/Pt, como ha sido demostrado anteriormente por nuestro grupo de investigación al aplicar esta técnica a diferentes metales de transición (Santori, G. F., 2000). Basándonos en estos estudios, fue posible establecer la temperatura de trabajo y el tiempo de reacción necesarios para lograr cada una de las relaciones Sn/Pt deseadas.

También se ha determinado que la concentración inicial de la solución de SnBu_4 no afecta la máxima cantidad de Sn fijada. Por tanto, el valor de saturación depende únicamente de la temperatura, incrementándose cuando esta aumenta (Ferretti O. A. 2009) y (Merlo, A. B., 2010).

Los sistemas bimetálicos así obtenidos se designaron PtSn_y/C , donde los valores de y (0,4 y 0,8) representan la relación molar Sn/Pt nominal.

En la **Figura 4.5** se puede ver un esquema del equipo utilizado para la preparación de los catalizadores.

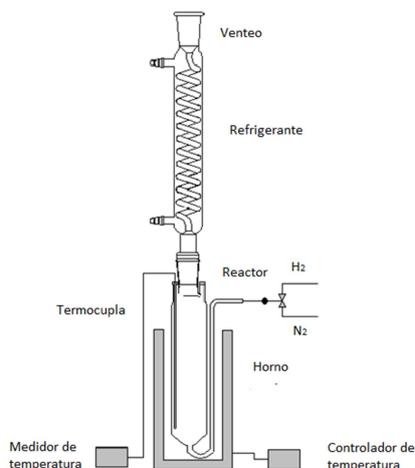


Figura 4.5: Esquema del equipo de preparación de los sistemas catalíticos bimetálicos PtSn/C mediante técnica QOMS/M.

En la **Tabla 4.4.** se muestra la nomenclatura usada para el catalizador monometálico de Pt y para los catalizadores bimetálicos de PtSn según la relación atómica Sn/Pt.

Tabla 4.4. Nomenclatura de los catalizadores de Pt modificados con Sn sobre carbón según la relación atómica Sn/Pt preparados pro QOMS/M.

Nomenclatura del Catalizador	Rel. atómica Sn/Pt
Pt/C	-
PtSn _{0.4} /C	0,40
PtSn _{0.8} /C	0,80

4.3. Caracterización de los catalizadores. Resultados.

En este apartado se presentan los resultados de las técnicas de caracterización de los catalizadores descritos en la primera parte del presente capítulo, con el objeto de obtener información sobre la composición de los sistemas empleados, propiedades estructurales y morfología; para luego relacionar esta información con los resultados de actividad catalítica explicados en los siguientes capítulos de la Tesis.

4.3.1. Sistemas catalíticos Pt/C y PtBi_x/C.

4.3.1.1. Absorción atómica (AA).

La composición química de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Absorción Atómica, donde se obtuvieron los % en peso de los diferentes metales presentes en los catalizadores. En la **Tabla 4.5.** se encuentran dichos resultados, así como también las relaciones atómicas del promotor/metal.

Tabla 4.5. Porcentaje en peso del catalizador monometálico Pt/C y de la serie de catalizadores bimetálicos PtBi_x/C.

Catalizador	% Pt	%Bi	Rel. atómica Bi/Pt
Pt/C	1,05	-	-
PtBi _{0.25} /C	1,05	0,26	0,25
PtBi _{0.50} /C	1,05	0,54	0,50
PtBi _{1.00} /C	1,05	1,07	1,00

4.3.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

La **Figura 4.6.** muestra los perfiles de TPR del catalizador monometálico Pt/C y de los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.25}/C, PtBi_{0.50}/C y PtBi_{1.00}/C.

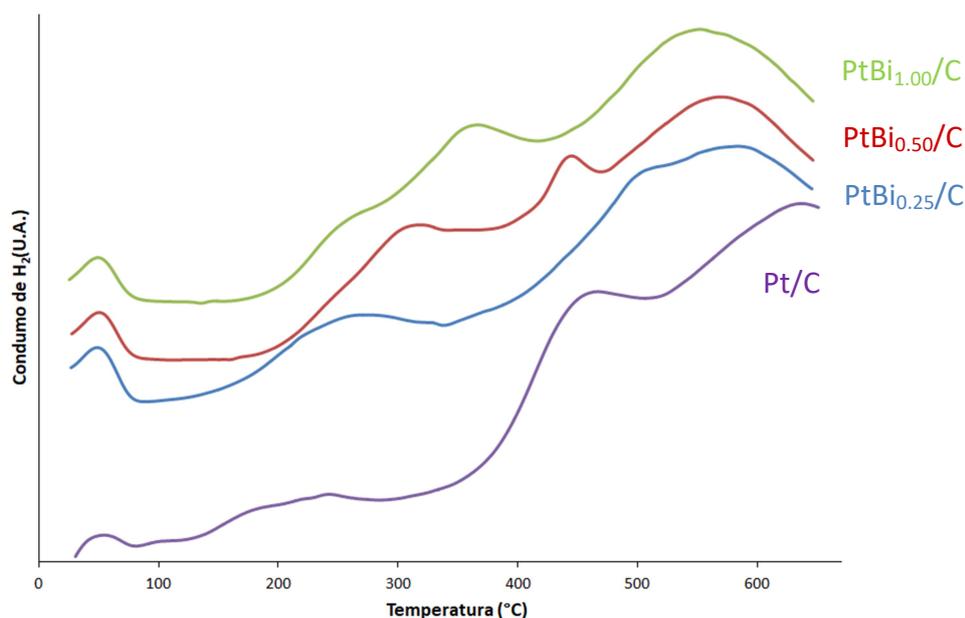


Figura 4.6. Curvas de TPR para el catalizador — Pt/C — PtBi_{0.25}/C — PtBi_{0.50}/C y — PtBi_{1.00}/C.

En el catalizador monometálico hay dos zonas de consumo de H₂ una con menor interacción con el soporte alrededor de 200 °C y otra con gran interacción con el soporte alrededor de 400°C. El catalizador monometálico Pt/C muestra principalmente una señal de reducción entre 350 y 500°C, con máximo en torno a los 450°C y que puede asignarse a la reducción de especies de Pt oxidadas, según se observa en la **Figura 4.6**. Con respecto a los picos observados en los bimetálicos entre 250°C y 350°C pueden atribuirse a la reducción conjunta de compuestos de Pt y Bi. Por otro lado, puede observarse en el catalizador PtBi_{0.50}/C un pico a 430°C proveniente de la reducción del Bi³⁺ a Bi⁰ (Ivanova, A., 2004). El consumo de H₂ por encima de los 500°C se adjudica a la gasificación de los átomos de carbón.

4.3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

A continuación en la **Figura 4.7**. se muestran los resultados de las micrografías TEM del catalizador monometálico Pt/C y en la **Figura 4.8**. de los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.25}/C, PtBi_{0.50}/C y PtBi_{1.00}/C. Las micrografías se encuentran ubicadas a la izquierda y los histogramas porcentuales con las respectivas distribuciones de tamaño de partícula metálicas a la derecha. Posteriormente, mediante cálculos, tal como se ha

explicado en el capítulo anterior, se halló el tamaño promedio de las partículas y su grado de dispersión que se informan en la **Tabla 4.6**.

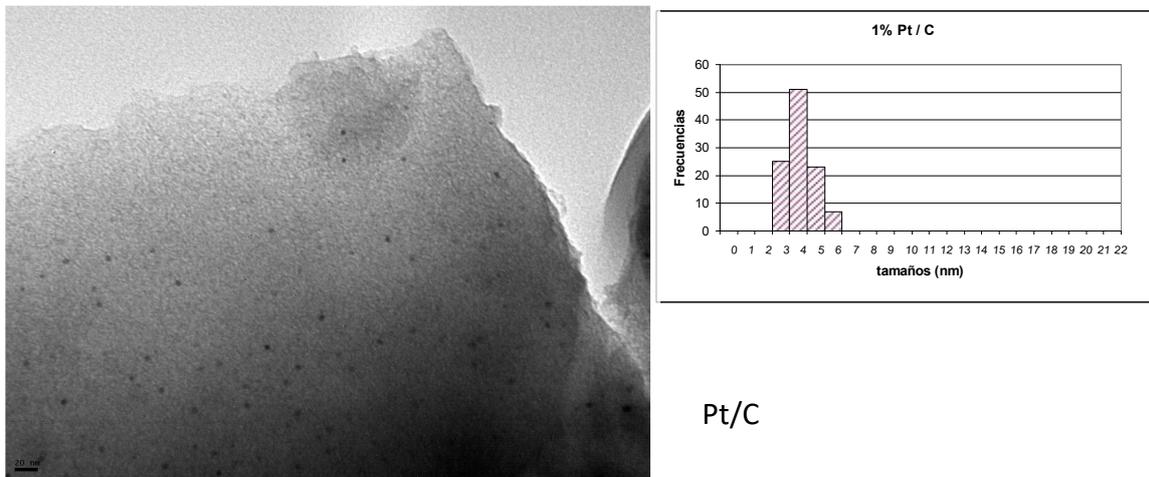
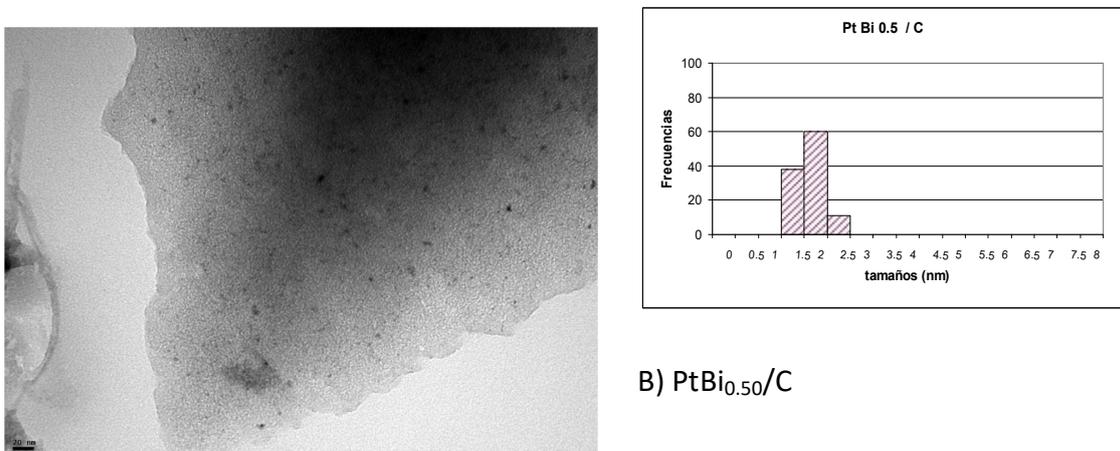
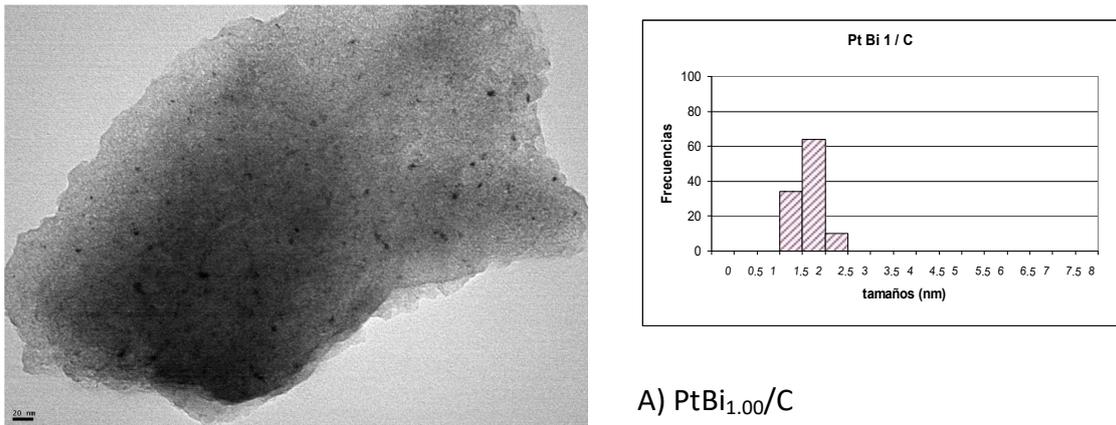
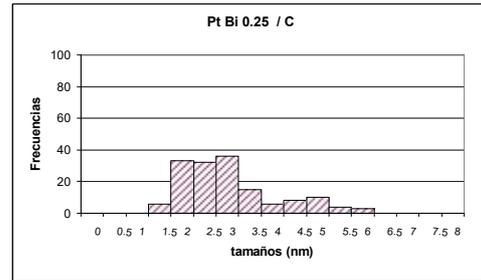
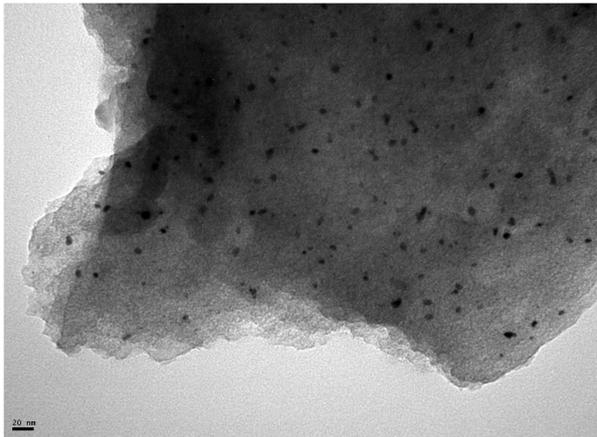


Figura 4.7. Micrografía TEM (Amplificación: 270000X) y distribución del tamaño de partícula del catalizador Pt/C.





C) PtBi_{0.25}/C

Figura 4.8. Micrografías TEM (Amplificación: 270000X) y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores PtBi_{1.00}/C, PtBi_{0.50}/C y PtBi_{0.25}/C.

Para realizar los histogramas se cuentan el número de partículas n_i (entre 100 y 200 partículas) de diámetro d_i en un área dada. A partir de los histogramas se calcularon los tamaños medios de partículas d_{TEM} (**Tabla 4.6.** segunda columna), expresados como diámetro promedio volumen-área, los cuales fueron calculados de acuerdo a la **Ecuación 3.3.**, presentada en el capítulo 3 de la presente Tesis. Y para esta serie de catalizadores de Pt se calculó la dispersión de acuerdo con la **Ecuación 3.5.** también presentada en el capítulo 3.

Tabla 4.6. Tamaño de partículas y su grado de dispersión sobre el soporte determinados por TEM.

Catalizador	d_{TEM} (nm)	D%
Pt/C	4,0	36,5
PtBi _{0.25} /C	3,7	39,3
PtBi _{0.50} /C	1,8	80,8
PtBi _{1.00} /C	1,8	80,8

Con respecto a los resultados obtenidos con el catalizador de Pt soportado en carbón y la serie de catalizadores modificados con bismuto, pudo observarse una disminución del tamaño de partículas con el agregado del promotor. Este resultado puede deberse a que el bismuto rompe los aglomerados de Pt haciendo que la determinación microscópica por TEM conduzca a un menor tamaño de partículas metálicas. Esto no fue observado por Kimura y colaboradores (Kimura, H., 1993) (a) los cuales encontraron que la incorporación de bismuto a catalizadores de Pt/C producía un incremento del tamaño de partículas metálicas observado por TEM. De a lo

observado por estos autores, el tamaño máximo de partícula correspondió al catalizador con la carga óptima de Bi: 1% Bi 5%Pt/C, donde se encontró un tamaño promedio de partículas de 20 nm. Estos autores concluyen que hay una relación entre el tamaño de partículas metálicas y la capacidad de direccionar la actividad catalítica hacia la formación de DHA. Por otro lado, Villa y colaboradores (Villa, A., 2012) probaron la reacción de oxidación de grupos alcohol con catalizadores de Au y Pd modificados con Bi. Observaron que el tamaño de partícula no se vio modificado por el agregado de Bi cuyas cantidades fueron desde 0,1% a 3%, siendo el tamaño promedio de 3,4 nm.

4.3.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por XPS para el catalizador monometálico Pt/C y la serie de catalizadores bimetalicos PtBi_x/C.

La **Figura 4.9.** muestra los espectros en la región de Pt4f para el soporte, el catalizador monometálico de platino y los catalizadores de platino modificados con bismuto.

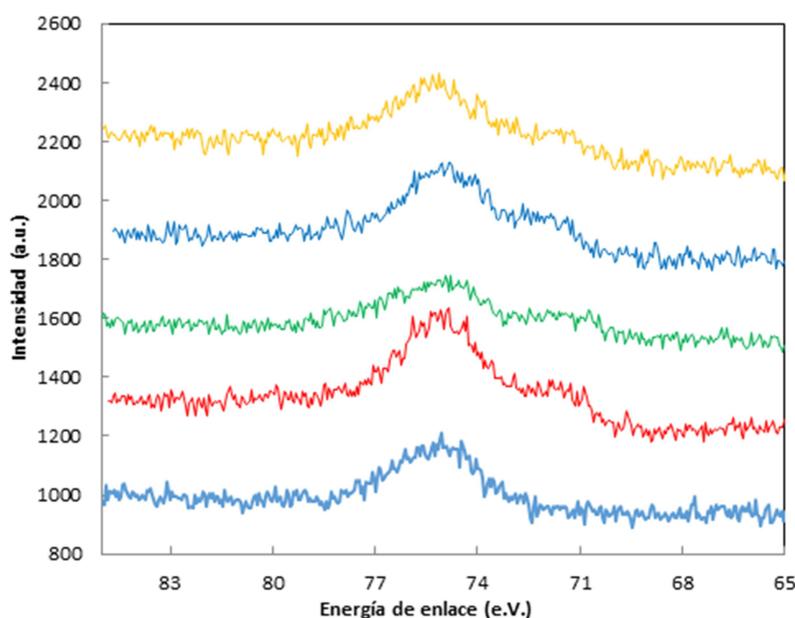


Figura 4.9. Espectros XPS en la región Pt4f del soporte y los catalizadores. Referencias: — Carbón, — Pt/C, — PtBi_{0.25}/C, — PtBi_{0.50}/C y — PtBi_{1.00}/C.

En la zona del espectro donde se encuentran las principales señales del platino, el soporte presenta fotoemisión, dando origen a una señal parásita ancha entre los 78,4 y los 72 eV. En esta zona aparece la señal del Al2p. Estos resultados permiten suponer que la muestra del soporte contiene trazas de aluminio en su composición. Además, esta señal está presente en los espectros de todos los catalizadores.

Por otro lado, además de la señal parásita, en los espectros se observan señales alrededor de 71.5 eV. Según reportes bibliográficos la señal de Pt4f7/2 aparece a aproximadamente a 71.5 eV cuando el platino se encuentra en estado metálico y la separación entre los orbitales Pt4f7/2 y Pt4f5/2 es de 3.35 eV. Cuando el platino se encuentra en su estado más oxidado (PtO₂) la señal de Pt4f7/2 aparece a mayores B.E, aproximadamente 75 eV (Ishitobi H., 2017), (Wagner C.D., 1989), (Serrano-Ruiz J.C., 2007), (Ramallo-Lopez J.M., 2003) y (Siri, G. J., 2005). Pese al solapamiento del Pt4f 5/2 con la señal asignada al Al2p, la componente Pt 4f7/2 es suficiente para proponer la presencia de Pt(0) en la superficie catalítica.

No obstante, no se puede negar la posible existencia de Pt (II) y/o Pt(IV), que en este caso es más complicado de deconvolucionar dado lo mencionado anteriormente (Liang Y.M., 2006).

En la **Tabla 4.7.** se muestran las energías de enlace obtenidas para la señal Pt4f7/2. En la misma tabla además se muestran las B.E. obtenidas para los orbitales O1s, C1s y Bi 4f7/2.

Tabla 4.7. Energía de enlace de los orbitales Pt4f_{7/2}, C1s, O1s y Bi 4f_{7/2}

Catalizador	BE Pt4f _{7/2} (eV) Pt ⁰	BE C1s	BE O1s	BE Bi4f _{7/2} (eV) Bi ³⁺
Pt/C	71,4	284,5	531,9	-----
PtBi _{0.25} /C	71,3	284,5	-	159,3
PtBi _{0.50} /C	71,4	284,5	533,2	159,4
PtBi _{1.00} /C	72,2	284,5	533,2	159,4

La energía de enlace de la componente Pt(0) obtenida para los catalizadores PtBi_{0.25}/C y PtBi_{0.50}/C es similar a la hallada para el catalizador Pt/C. En cambio, el

catalizador PtBi_{1.00}/C muestra esta señal corrida hacia mayores energías de enlace. Este resultado podría indicar una importante interacción entre el platino y el bismuto.

En la **Figura 4.10.** se muestran los espectros obtenidos con los catalizadores en la región Bi 4f del espectro. Según bibliografía, las señales XPS de los orbitales Bi4f_{7/2} y Bi4f_{5/2} aparecen a 156,8 eV y 162,2 eV, respectivamente, si el bismuto se encuentra en el estado metálico (Bi⁰) y a aproximadamente 159 y 164,4 eV si el bismuto se encuentra como óxido (Bi₂O₃) (Shinde, P. V., 2018) (Grunwaldt, J. D., 1998) (Myung N., 2011). En los espectros de los catalizadores aparecen claramente contribuciones en la zona de fotoemisión del Bi(III) en un entorno oxidico (**Tabla 4.7.**). En la misma zona del espectro se observan algunas fotoemisiones parásitas del soporte, algunas de ellas probablemente están asociadas a la presencia de especies de silicio. Estas bandas parásitas podrían enmascarar la presencia de una señal de baja intensidad asociada a la presencia de Bi(0). Sin embargo, a partir de la forma de los espectros resulta posible distinguir un pequeño hombro en la señal parásita, con un máximo a 156,3 eV que podría asociarse a la presencia de Bi(0). Este hombro es más evidente en el espectro del catalizador PtBi_{0.50}/C.

Por otro lado, las señales del carbono se asocian a la presencia de carbono grafitico y la del oxígeno engloba señales tanto de los grupos funcionales del soporte como de las especies oxídicas de bismuto soportadas.

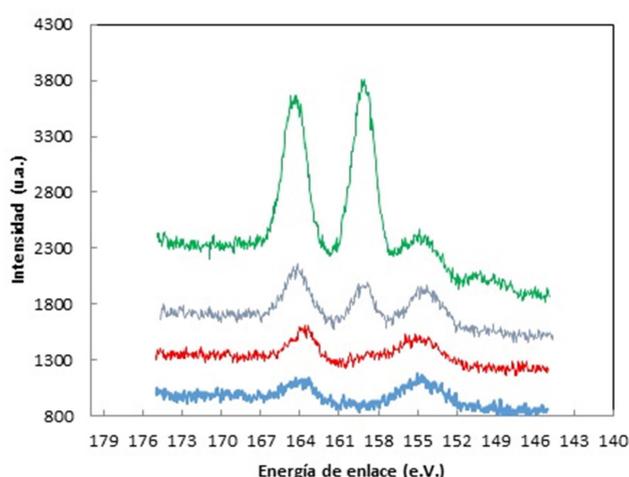


Figura 4.10. Espectros XPS en la región de Bi4f del soporte y de los catalizadores.

Referencias: — carbón, — PtBi_{0.25}/C, — PtBi_{0.50}/C y — PtBi_{1.00}/C.

Por otro lado, la deconvolución de las señales del espectro, permitió el análisis superficial cuantitativo. Cabe aclarar que si bien las concentraciones nominales son muy cercanas a las del límite de detección de la técnica, al tratarse de elementos pesados tienen mayor sección eficaz y en los espectros aparecen un número de cuentas apreciable. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4.8**.

Tabla 4.8. Composición superficial de los catalizadores.

% Rel. atómica	C1s	O1s	Pt 4f _{7/2}	Bi 4f _{7/2}	Rel atómica Bi/Pt
Pt/C	86,8	13,1	0,04	-	-
PtBi _{0.25} /C	91,8	8,16	0,02	0,01	0,50
PtBi _{0.50} /C	90,1	8,6	0,07	1,17	16,71
PtBi _{1.00} /C	93,0	6,92	0,04	0,04	1,00
% masa	C1s	O1s	Pt 4f _{7/2}	Bi 4f _{7/2}	
Pt/C	82,7	16,7	0,54	-	
PtBi _{0.25} /C	88,9	10,5	0,34	0,24	
PtBi _{0.50} /C	73,2	9,3	0,96	16,54	
PtBi _{1.00} /C	89,87	8,91	0,56	0,66	

Los resultados presentados sugieren que el catalizador que presenta mayor contenido superficial de platino y de bismuto es el catalizador PtBi_{0.50}/C. Esta muestra presenta además una alta relación atómica superficial Bi/Pt. Resulta evidente que sobre este catalizador se han estabilizado compuestos mixtos Pt-Bi en la superficie, en acuerdo con los resultados observados en TPR. Dada las evidencias encontradas no se puede descartar que una pequeña fracción del platino se encuentre formando una solución sólida/aleación con el bismuto. Un alto porcentaje de bismuto genera una oxidación del platino y una menor exposición del mismo (como se observa en el espectro del catalizador PtBi_{1.00}/C).

4.3.2. Sistemas catalíticos Pt/ γ Al₂O₃ y PtBi_x/ γ Al₂O₃.

4.3.2.1. Absorción atómica (AA).

La composición química de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Absorción Atómica, donde se obtuvieron los % en peso de los diferentes metales presentes en los catalizadores. En la **Tabla 4.9.** se encuentran dichos resultados, así como también las relaciones atómicas del promotor/metal.

Tabla 4.9. Porcentaje en peso del catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y de la serie de catalizadores bimetálicos PtBi_x/ γ Al₂O₃.

Catalizador	% Pt	%Bi	Rel. atómica Bi/Pt
Pt/ γ Al ₂ O ₃	0,92	-	-
PtBi _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	0,92	0,21	0,25
PtBi _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	0,51	0,50
PtBi _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	0,92	1,08	1,00

4.3.2.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

La **Figura 4.11.** muestra los perfiles de TPR del catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y de los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃.

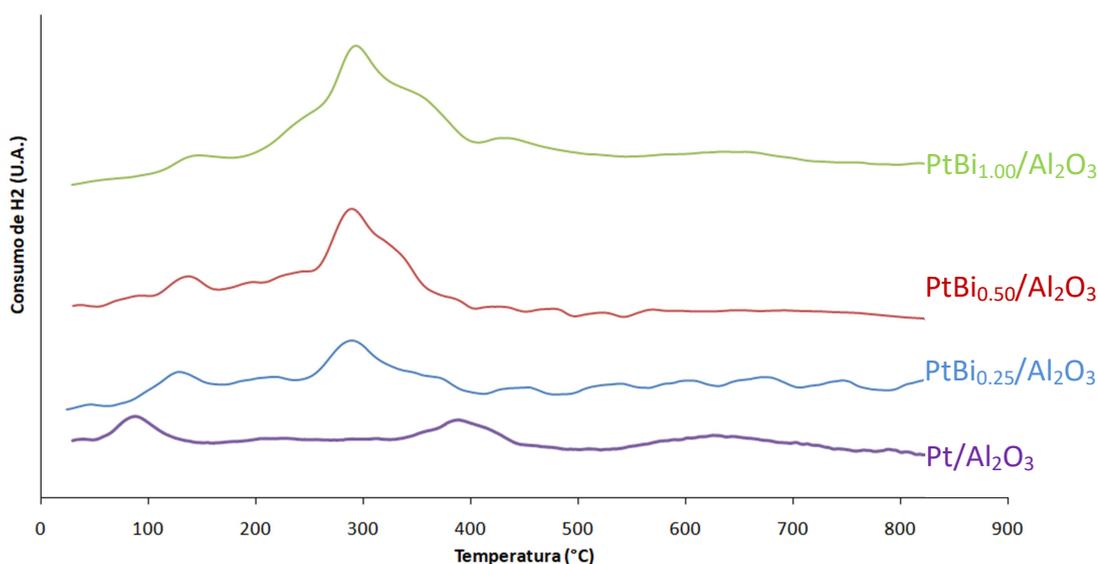
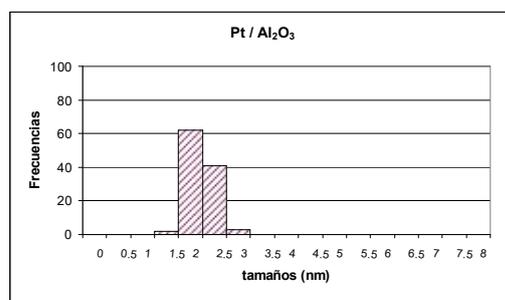
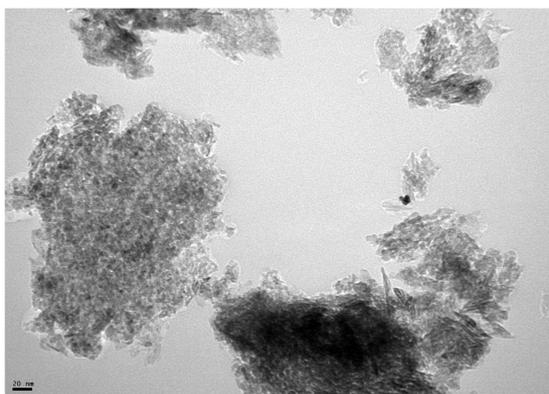


Figura 4.11. Curvas de TPR para los catalizadores — PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, — PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, — PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃ y — Pt/ γ Al₂O₃.

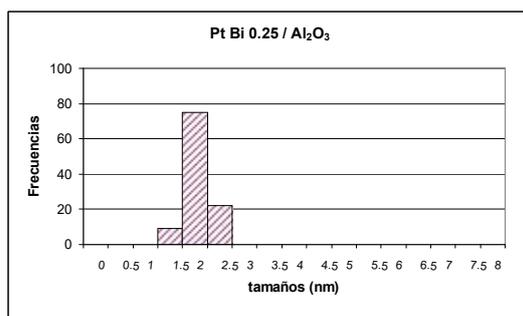
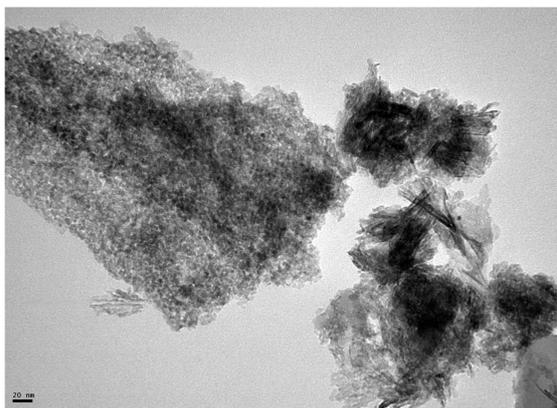
En el perfil de TPR del catalizador Pt/ γ Al₂O₃, se observó la presencia de dos picos de consumo de H₂, uno a menor temperatura centrado alrededor de los 75°C, asignado a especies de Pt con baja interacción con el soporte y el otro a temperaturas más elevadas entre 360°C y 380°C, correspondiente a especies con fuerte interacción con el soporte, según puede verse en la **Figura 4.11**. En los TPR de los sistemas bimetálicos PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃ se observa un corrimiento del pico de baja temperatura apareciendo entre 137°C y 140°C, lo cual puede atribuirse a una combinación de Pt y Bi. Y con respecto al pico observado 250°C y 350°C, se lo asigna a la reducción de partículas aglomeradas de bismuto (Miura, H., 1975).

4.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

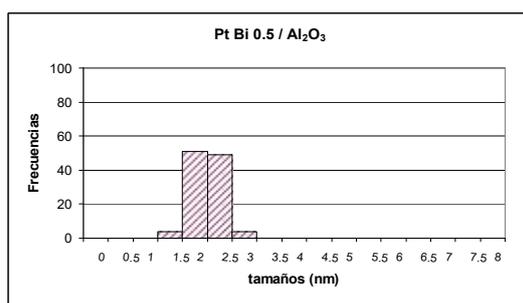
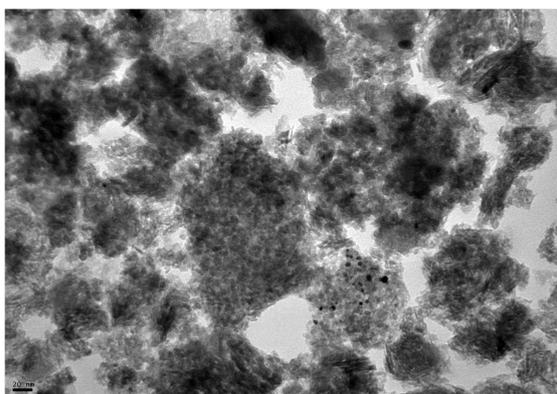
A continuación en la **Figura 4.12**, se muestran los resultados de las micrografías TEM del catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y de los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃. Las micrografías se encuentran ubicadas a la izquierda y los histogramas porcentuales con las respectivas distribuciones de tamaño de partícula metálica a la derecha. Posteriormente, mediante cálculos, tal como se ha explicado en el capítulo anterior, se halló el tamaño promedio de las partículas y su grado de dispersión que se informan en la **Tabla 4.10**.



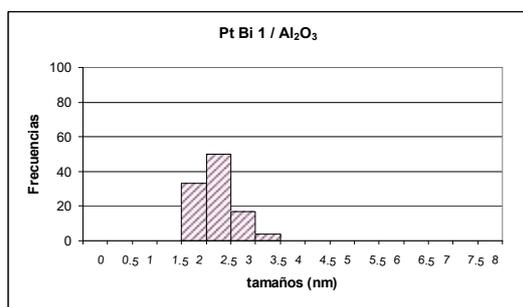
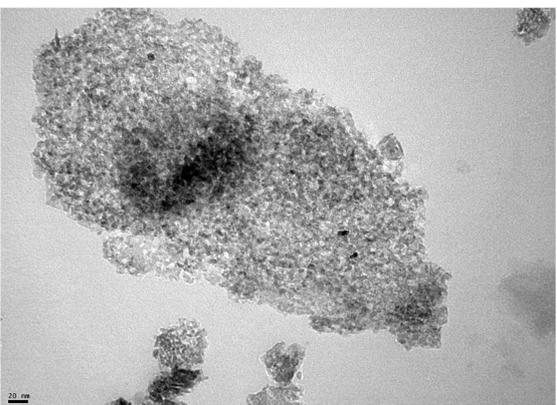
A) Pt/ γ Al₂O₃



B) PtBi_{0.25}/γAl₂O₃



C) PtBi_{0.50}/γAl₂O₃



D) PtBi_{1.00}/γAl₂O₃

Figura 4.12. Micrografías TEM (Amplificación: 270000X) y distribución del tamaño de partícula del catalizador monometálico Pt/γAl₂O₃ y de los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.25}/γAl₂O₃, PtBi_{0.50}/γAl₂O₃ y PtBi_{1.00}/γAl₂O₃.

Para realizar los histogramas se cuenta el número de partículas n_i (entre 100 y 200 partículas) de diámetro d_i en un área dada. A partir de los histogramas se calcularon los tamaños medios de partículas d_{TEM} (Tabla 4.10. segunda columna), expresados como diámetro promedio volumen-área, los cuales fueron calculados de acuerdo a la Ecuación 3.3., presentada en el capítulo 3 de la presente Tesis. Para la serie de

catalizadores de Pt se calculó la dispersión de acuerdo con la **Ecuación 3.5.** también presentada en el capítulo 3.

Tabla 4.10. Tamaño de partículas y su grado de dispersión sobre el soporte determinados por TEM.

Catalizador	d_{TEM} (nm)	D%
Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,1	69,3
PtBi _{0,25} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	1,9	76,6
PtBi _{0,50} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,1	69,3
PtBi _{1,00} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4	60,6

El tamaño de partícula que se observa es prácticamente el mismo en todos los catalizadores, excepto para el de mayor contenido de Bi que presenta un pequeño incremento.

4.3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por XPS para el catalizador monometálico Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y la serie de catalizadores bimetálicos PtBi_x/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

La **Figura 4.13.** muestra el espectro de la región de Pt4d para el catalizador PtBi_{1,00}/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo a la bibliografía, la señal de Pt4d_{5/2} aparece a aproximadamente 315,3 eV cuando el platino se encuentra en estado metálico (Pt⁰) (Corro, G., 2003). Como puede observarse en la **Tabla 4.11.** en todos los catalizadores el platino se encuentra como Pt⁰. En la **Figura 4.14.** se observa el espectro de la región de Bi4f para el catalizador PtBi_{1,00}/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Las muestras que contienen bismuto exhiben una señal alrededor de 159,1 – 159,9 eV que corresponde a las fotoemisiones de Bi4f_{7/2}, como puede observarse también en la **Tabla 4.11.** La deconvolución de la señal Bi4f_{7/2} presenta una sola componente a aproximadamente 159,1eV, la cual está asociada a Bi₂O₃ (Shinde, P. V., 2018) y (Wagner C. D., 1979). Es importante resaltar que en esta deconvolución no aparece una contribución a 157,6eV, la cual es característica de bismuto en estado metálico (Grunwaldt, J. D., 1998) y (Myung N., 2011).

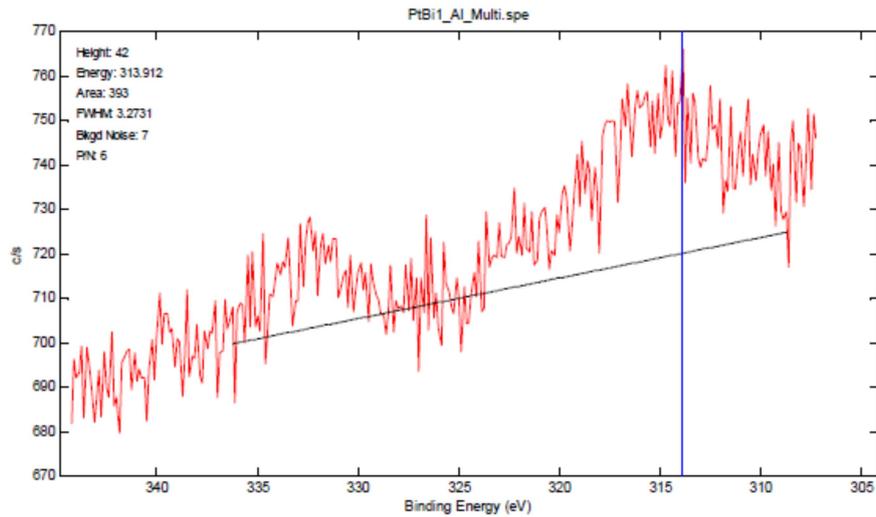


Figura 4.13. Espectro XPS en la región Pt4d para el catalizador PtBi_{1.00}/γAl₂O₃.

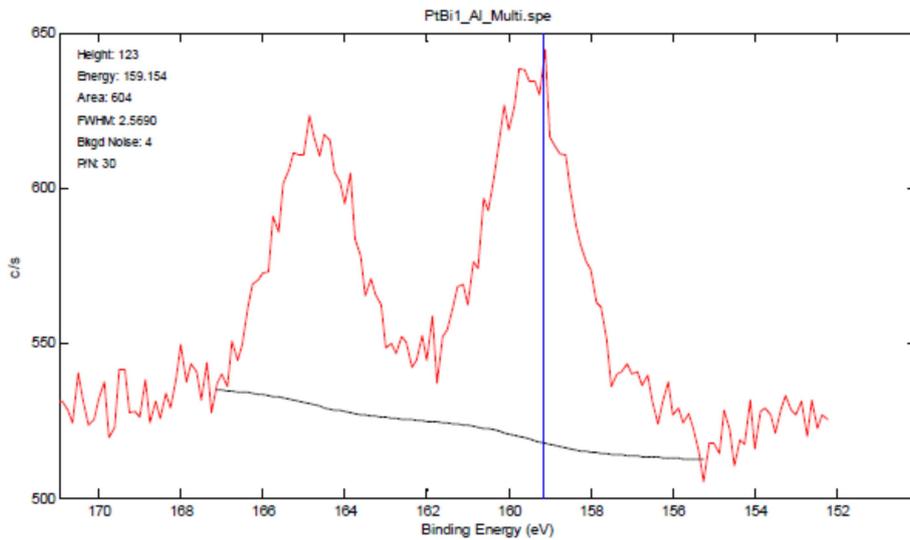


Figura 4.14. Espectro XPS en la región Bi4f para el catalizador PtBi_{1.00}/γAl₂O₃.

Se puede concluir de los resultados de XPS para el catalizador monometálico Pt/γAl₂O₃ y los catalizadores bimetalicos PtBi_{0.25}/γAl₂O₃, PtBi_{0.50}/γAl₂O₃ y PtBi_{1.00}/γAl₂O₃ que en la superficie catalítica coexisten especies de Pt en estado metálico y el Bi presenta evidencia de encontrarse en estado oxidado.

Tabla 4.11. Energías de enlace (eV) para las deconvoluciones de Pt4d y Bi4f para el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃.

Catalizador	BE Pt4d _{5/2} (eV) Pt ⁰	BE C 1s (eV)	BE O 1s (eV)	BE Al 2p (eV)	BE Bi4f _{7/2} (eV)
Pt/ γ Al ₂ O ₃	314,8	284,8	531,5	74,5	-----
PtBi _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	315,5	284,8	531,7	74,5	159,9
PtBi _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	315,3	284,8	531,3	74,3	159,7
PtBi _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	315,3	284,8	531,6	74,4	159,1

4.3.3. Sistemas catalíticos Pt/ γ Al₂O₃ y PtMe_{0.50}/ γ Al₂O₃.

4.3.3.1. Absorción atómica (AA).

La composición química de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Absorción Atómica, donde se obtuvieron los % en peso de los diferentes metales presentes en los catalizadores. En la **Tabla 4.12.** se encuentran dichos resultados, así como también las relaciones atómicas del promotor/Pt.

Tabla 4.12. Porcentaje en peso del catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y de la serie de catalizadores bimetálicos PtMe_{0.50}/ γ Al₂O₃.

Catalizador	% Pt	Promotores			Rel. atómica Prom./Pt
		%Bi	%Cu	% Pb	
Pt/ γ Al ₂ O ₃	0,92	-	-	-	-
PtBi _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	0,51	-	-	0,50
PtCu _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	0,16	-	0,50
PtPb _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,92	-	-	0,53	0,50

4.3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

La **Figura 4.15.** muestra los perfiles de TPR del catalizador monometálico de platino y de los catalizadores bimetálicos de platino promovido por bismuto, cobre y plomo, soportados en alúmina.

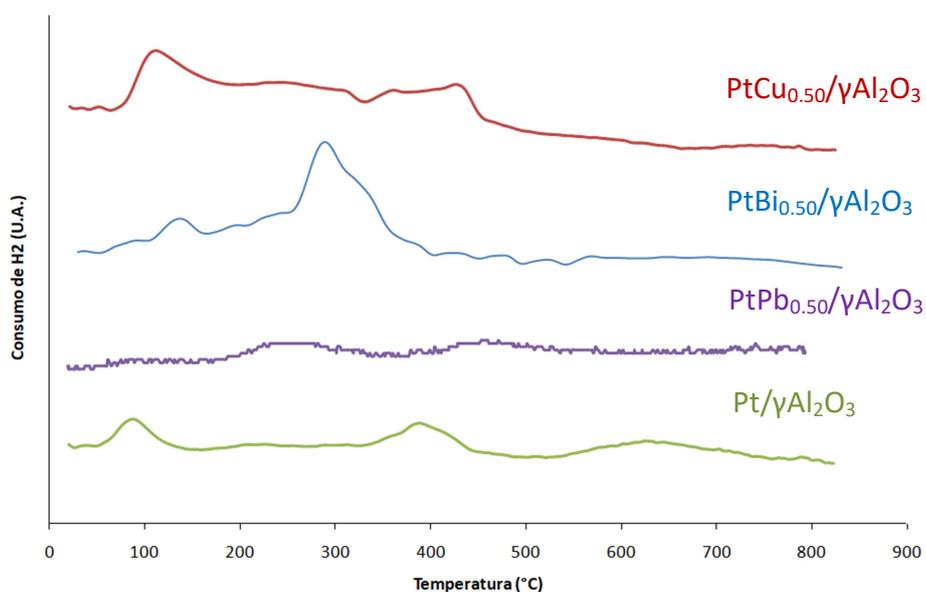


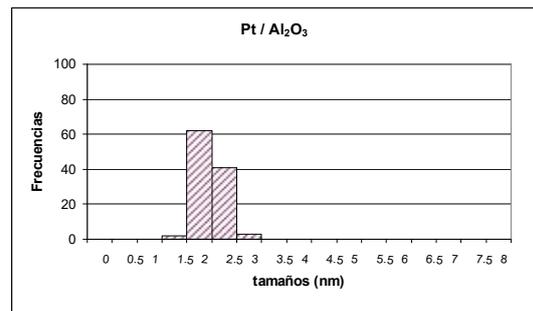
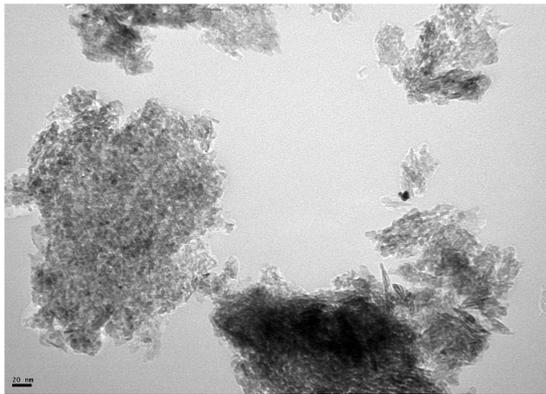
Figura 4.15. Curvas de TPR para los catalizadores — PtCu_{0.50}/γAl₂O₃, — PtBi_{0.50}/γAl₂O₃, — PtPb_{0.50}/γAl₂O₃ y — Pt/γAl₂O₃.

En el perfil de TPR del catalizador Pt/γAl₂O₃, se observó la presencia de dos picos de consumo de H₂, tal como se ha explicado en la **Figura 4.11.**, uno a menor temperatura centrado alrededor de los 75°C, asignado a especies de Pt con baja interacción con el soporte y el otro a temperaturas más elevadas entre 360°C y 380°C, correspondiente a especies con fuerte interacción con el soporte. En el TPR del sistema bimetalico PtCu_{0.50}/γAl₂O₃ se nota un leve corrimiento junto con un crecimiento del pico de baja temperatura ubicado alrededor de 130°C, el cual puede asignarse a la combinación de Pt y Cu en íntimo contacto. La señal entre 400 y 450°C corresponde a la reducción de especies Cu⁺² aisladas. En el TPR del sistema bimetalico PtBi_{0.50}/γAl₂O₃ también se observa un corrimiento del pico de baja temperatura apareciendo a 140°C, lo cual puede atribuirse también a una combinación de Pt y Bi, y con respecto al pico observado 250°C y 350°C se asigna a la reducción de partículas aglomeradas de bismuto (Miura H., 1975). Los resultados de TPR del catalizador PtPb_{0.50}/γAl₂O₃ si bien no son demasiado claros, permiten distinguir una banda de consumo de H₂ centrada en 250°C que corresponde al pico de reducción conjunta de Pt-Pb en buena interacción y una pequeña zona de reducción a altas temperaturas que puede

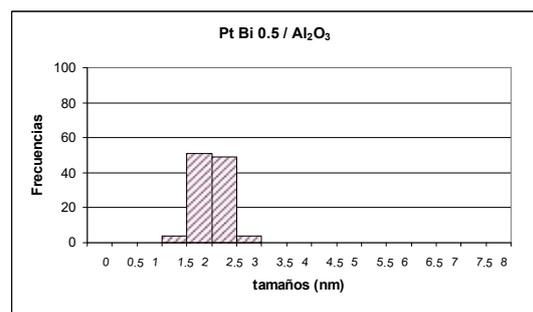
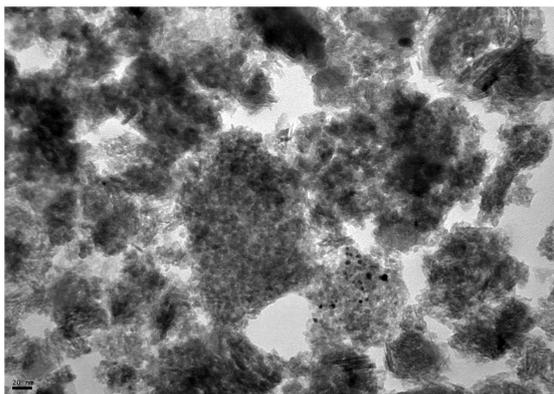
atribuirse a la reducción de especies de Pb aisladas estabilizadas en el soporte (Bocanegra, S. A., 2013).

4.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

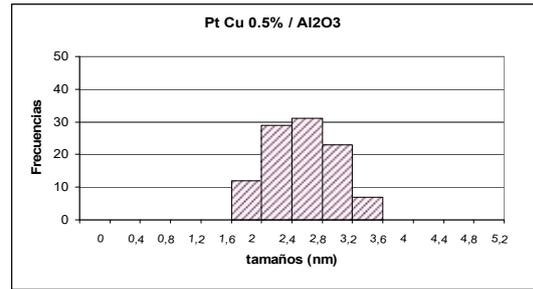
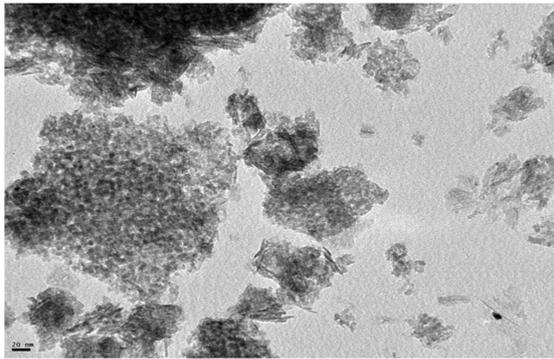
A continuación en la **Figura 4.16.** se muestran los resultados de las micrografías TEM del catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y de los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃. Las micrografías se encuentran ubicadas a la izquierda y los histogramas porcentuales con las respectivas distribuciones de tamaño de partícula metálica a la derecha. Posteriormente, mediante cálculos, tal como se ha explicado en el capítulo anterior, se halló el tamaño promedio de las partículas y su grado de dispersión que se informan en la **Tabla 4.13.**



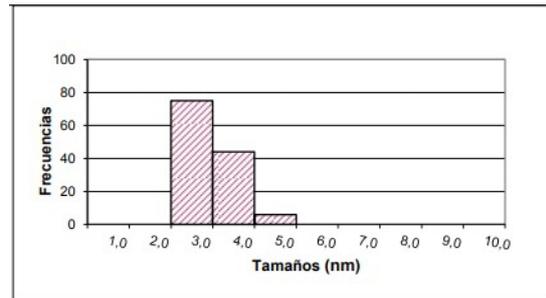
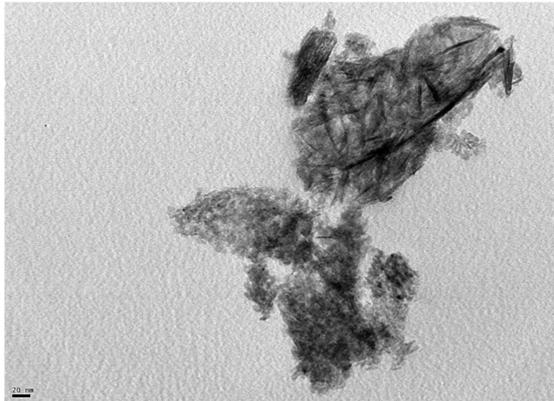
A) Pt/ γ Al₂O₃



B) PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃



C) PtCu_{0.50}/γAl₂O₃



D) PtPb_{0.50}/γAl₂O₃

Figura 4.16. Micrografías TEM (Amplificación: 270000X) y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores Pt/γAl₂O₃, PtBi_{0.50}/γAl₂O₃, PtCu_{0.50}/γAl₂O₃ y PtPb_{0.50}/γAl₂O₃.

Para realizar los histogramas se cuenta el número de partículas n_i (entre 100 y 200 partículas) de diámetro d_i en un área dada. A partir de los histogramas se calcularon los tamaños medios de partículas d_{TEM} (**Tabla 4.13.** segunda columna), expresados como diámetro promedio volumen-área, los cuales fueron calculados de acuerdo **Ecuación 3.3.**, presentada en el capítulo 3 de la presente Tesis. Y para los catalizadores de Pt se calculó la dispersión de acuerdo con la **Ecuación 3.5.** también presentada en el capítulo 3.

Tabla 4.13. Tamaño de partículas y su grado de dispersión sobre el soporte determinados por TEM.

Catalizador	d_{TEM} (nm)	D%
Pt/γAl ₂ O ₃	2,1	69,3
PtBi _{0.50} /γAl ₂ O ₃	2,1	69,3
PtCu _{0.50} /γAl ₂ O ₃	2,7	54,3
PtPb _{0.50} /γAl ₂ O ₃	3,2	45,5

Tal como se dijo previamente, el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ fue modificado por varios promotores (Bi, Cu y Pb). El análisis TEM de estas muestras no presentó cambios significativos en el tamaño de partícula metálica, solo una muy pequeña variación, donde los catalizadores promovidos por cobre y plomo presentaron un pequeño aumento de tamaño de partícula metálica. Esto puede estar indicando una fuerte interacción entre ambos metales, platino-promotor, en coincidencia con los resultados de TPR.

4.3.4. Sistemas catalíticos Pd/ γ Al₂O₃ y PdPb_x/ γ Al₂O₃.

4.3.4.1. Absorción atómica (AA).

La composición química de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Absorción Atómica, donde se obtuvieron los % en peso de los diferentes metales presentes en los catalizadores. En la **Tabla 4.14.** se encuentran dichos resultados, así como también las relaciones atómicas del Pb/Pd.

Tabla 4.14. Porcentaje en peso del catalizador monometálico Pd/ γ Al₂O₃ y de la serie de catalizadores bimetálicos PdPb_x/ γ Al₂O₃.

Catalizador	% Pd	%Pb	Rel. atómica Pb/Pd
Pd/ γ Al ₂ O ₃	0,98	-	-
PdPb _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	0,98	0,50	0,25
PdPb _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	0,98	0,94	0,50
PdPb _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	0,98	2,01	1,00
PdPb _{1.60} / γ Al ₂ O ₃	0,98	2,87	1,60

4.3.4.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

La **Figura 4.17.** muestra los perfiles de TPR del catalizador monometálico de Paladio y de los catalizadores bimetálicos PdPb_x/ γ Al₂O₃.

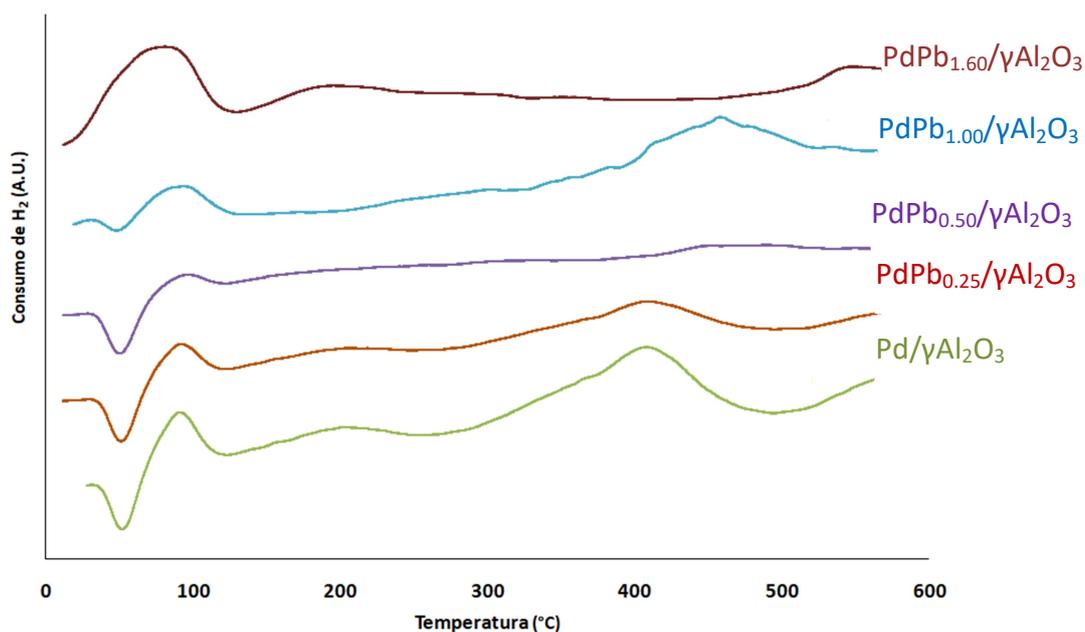
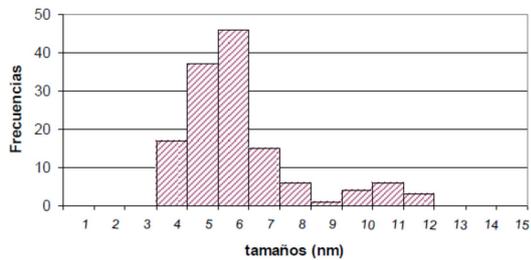
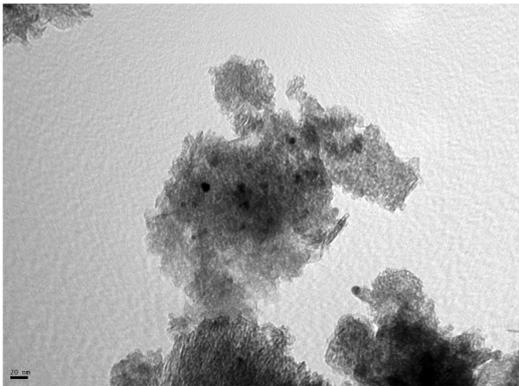


Figura 4.17. Curvas de TPR para los catalizadores — PdPb_{1.60}/γAl₂O₃, — PdPb_{1.00}/γAl₂O₃, — PdPb_{0.50}/γAl₂O₃, — PdPb_{0.25}/γAl₂O₃ y — Pd/γAl₂O₃.

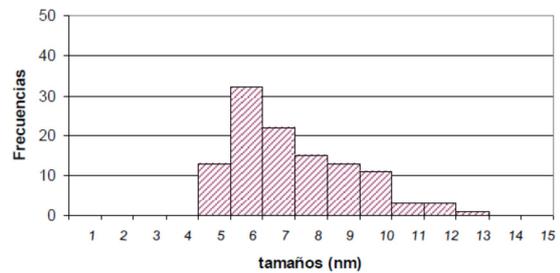
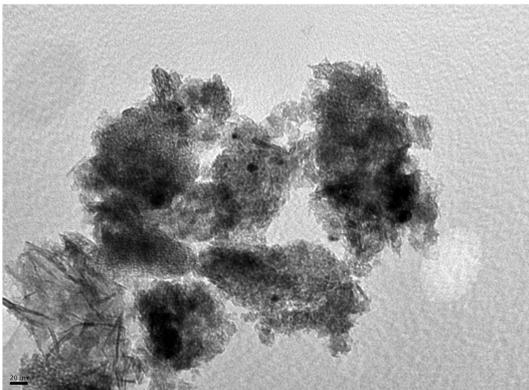
En el perfil de TPR del catalizador monometálico se observa un pico negativo a 50°C, el cual está asociado con la descomposición del β-hidruro de paladio, liberándose hidrógeno de la muestra (Sandoval, V. H., 1996). Esto está de acuerdo con el tamaño promedio de las partículas de Pd observadas por TEM, que se mostrará más adelante en el presente capítulo, ya que se encuentra bien establecido en la literatura que la fase β-hidruro de paladio, sólo se observa sobre partículas metálicas de tamaño apreciable (Aben, P., 1968). Además, se observa una señal de reducción amplia en el rango de temperatura de 65-120°C, que se asigna a la reducción de Pd²⁺ a Pd metálico (Fernández, M. B., 2005). Con respecto a los catalizadores bimetalicos PdPb, tal como se observa en la **Figura 4.17.**, los sistemas PdPb_{0.25}/γAl₂O₃, PdPb_{0.50}/γAl₂O₃ y PdPb_{1.00}/γAl₂O₃ presentan el mismo pico negativo asociado a la descomposición del β-hidruro de paladio, aunque el tamaño del pico decrece conforme aumenta la cantidad de plomo, lo que podría atribuirse a un “efecto de aislación de sitio” que ejerce el Pb sobre el Pd ya que, como se ha mencionado antes, con partículas de Pd más pequeñas, la fase β-hidruro tiende a no ser observada. En el catalizador con mayor contenido de promotor (PdPb_{1.60}/γAl₂O₃) no se observó el pico negativo. Todos los catalizadores presentan una señal importante entre 80 y 90°C, correspondiente a la reducción de Pd²⁺ a Pd⁰.

4.3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

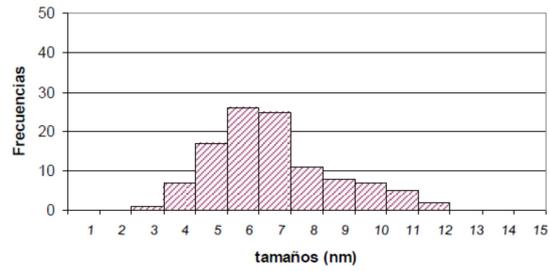
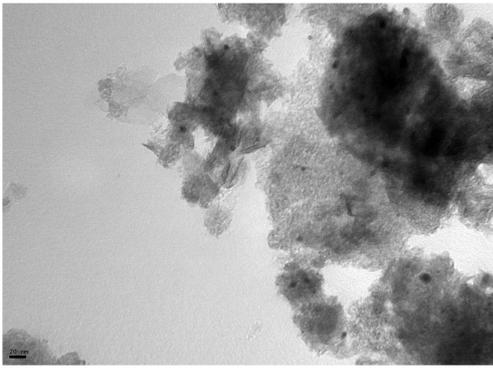
A continuación en la **Figura 4.18.** se muestran los resultados de las micrografías TEM del catalizador monometálico Pd/ γ Al₂O₃ y de los catalizadores bimetálicos PdPb_{0.25}/ γ Al₂O₃, PdPb_{0.50}/ γ Al₂O₃, PdPb_{1.00}/ γ Al₂O₃ y PdPb_{1.60}/ γ Al₂O₃. Las micrografías se encuentran ubicadas a la izquierda y los histogramas porcentuales con las respectivas distribuciones de tamaño de partícula metálicas a la derecha. Posteriormente, mediante cálculos, tal como se ha explicado en el capítulo anterior, se halló el tamaño promedio de las partículas y su grado de dispersión que se informan en la **Tabla 4.15.**



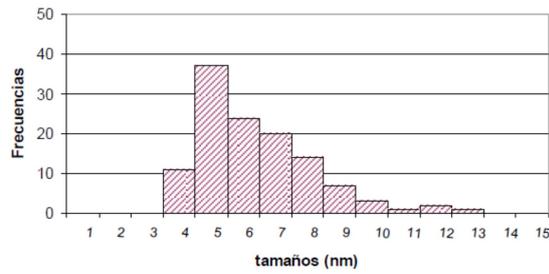
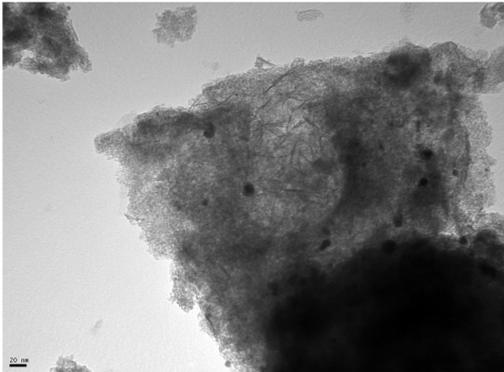
Pd/ γ Al₂O₃



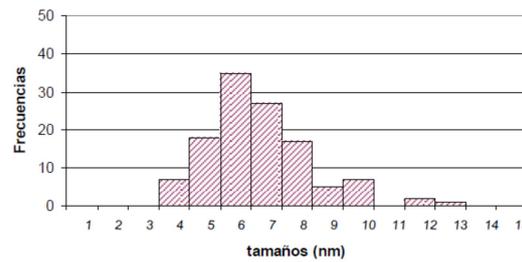
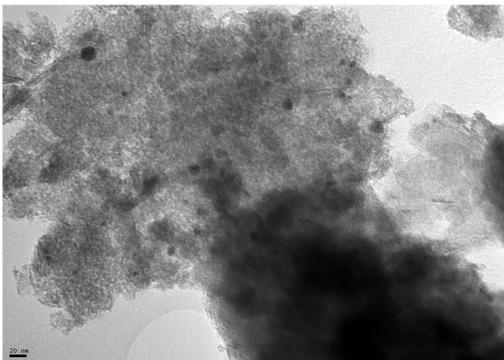
A) PdPb_{0.25}/ γ Al₂O₃



B) PdPb_{0.50}/γAl₂O₃



C) PdPb_{1.00}/γAl₂O₃



D) PdPb_{1.60}/γAl₂O₃

Figura 4.18. Micrografías TEM (Amplificación: 270000X) y distribución del tamaño de partícula metálica del catalizador monometálico Pd/γAl₂O₃ y de los catalizadores bimetalicos PdPb_x/γAl₂O₃.

Para realizar los histogramas se cuenta el número de partículas n_i (entre 100 y 200 partículas) de diámetro d_i en un área dada. A partir de los histogramas se calcularon los tamaños medios de partículas d_{TEM} (**Tabla 4.15.** segunda columna), expresados como diámetro promedio volumen-área, los cuales fueron calculados de acuerdo **Ecuación 3.3.**, presentada en el capítulo 3 de la presente Tesis. Y para los catalizadores de Pd se calculó la dispersión de acuerdo con la **Ecuación 3.6.** también presentada en el capítulo 3.

Tabla 4.15. Tamaño de partículas y su grado de dispersión sobre el soporte determinados por TEM.

Catalizador	d_{TEM} (nm)	D%
Pd/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	7,2	15,6
PdPb _{0,25} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	7,9	14,2
PdPb _{0,50} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	7,7	14,6
PdPb _{1,00} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	7,2	15,6
PdPb _{1,60} / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	7,3	15,4

A partir del análisis de los datos obtenidos con respecto a la serie de catalizadores de Pd soportados en alúmina y modificados con plomo, se puede observar que la adición de plomo no afecta prácticamente los valores de tamaño de partículas con respecto al sistema monometálico, además el grado de dispersión no varía con el agregado de plomo, tal como puede observarse en la **Tabla 4.15**. Esto sería un indicador de la interacción entre ambos metales (Faroppa, M. L., 2016).

4.3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se realizó un análisis SEM / EDX para investigar las características morfológicas de los catalizadores de Pd soportado en alúmina y modificados con Pb. En la **Figura 4.19**, se muestra la micrografía del catalizador monometálico. Se observa una estructura porosa que es característica del soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado. La densidad y la distribución de Pd en las muestras fueron evaluadas por EDX. Se observa que el Pd se encuentra uniformemente distribuido en toda la superficie del catalizador, como puede verse, por ejemplo en el punto E1 cuyo espectro se muestra en el recuadro de la **Figura 4.19**.

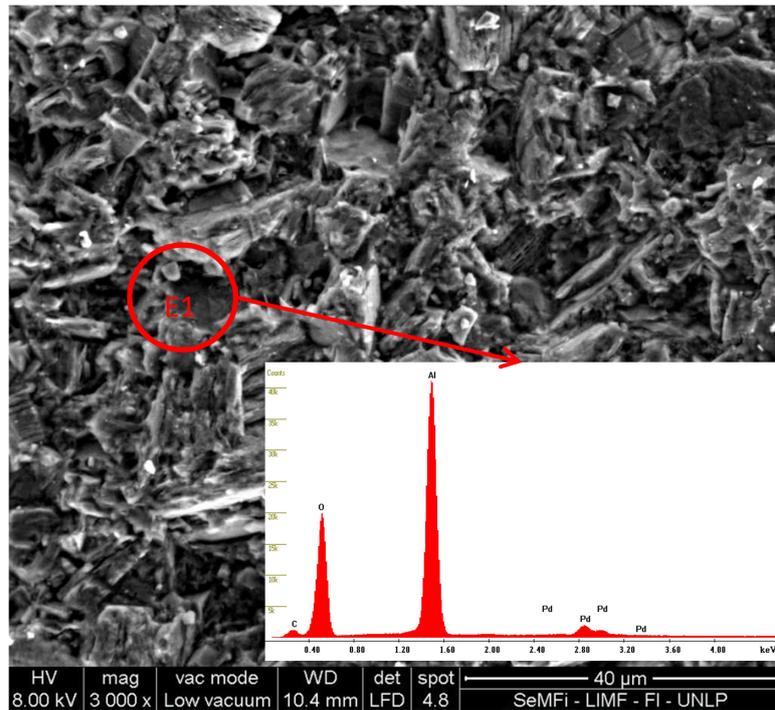


Figura 4.19. Micrografía de SEM del catalizador monometálico Pd/ γ Al₂O₃ y el espectro EDX tomado en el punto E1.

En la **Figura 4.20.** se muestran los SEM de los catalizadores bimetálicos PdPb. En todos los casos, se observó la morfología porosa del soporte, así como algunos gránulos individuales y separados en la superficie (que aparecen como puntos brillantes en las micrografías) correspondientes al plomo. En cada imagen, se seleccionó un punto (designado como E1) para realizar el espectro EDX. Como se muestra en cada una de las imágenes, el Pd y el Pb siempre aparecen muy cerca uno con el otro, indicando un método de preparación adecuado que permite un depósito eficaz del plomo sobre paladio.

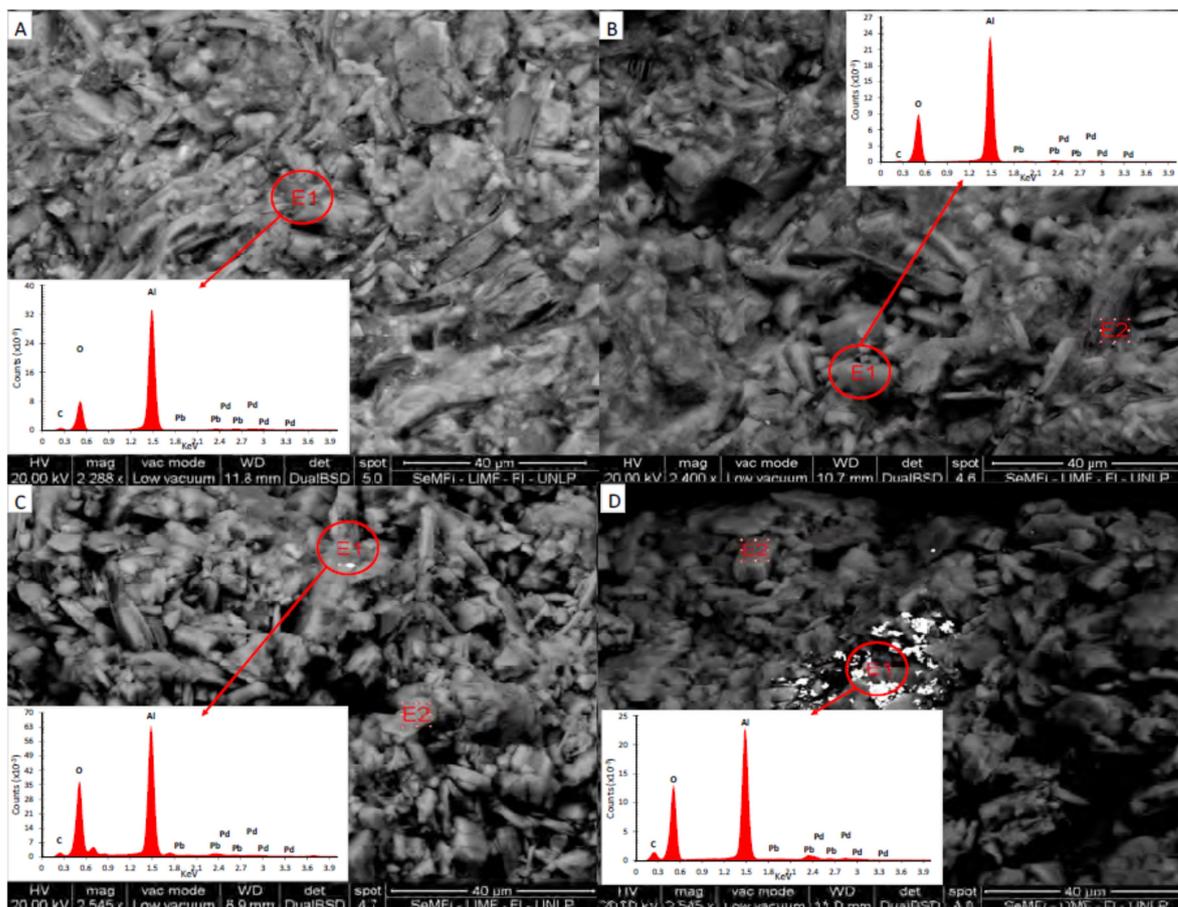


Figura 4.20. Micrografías SEM y espectro EDX tomado en el punto E1 de los catalizadores bimetálicos: A) PdPb_{0.25}/γAl₂O₃, B) PdPb_{0.50}/γAl₂O₃, C) PdPb_{1.00}/γAl₂O₃ y D) PdPb_{1.60}/γAl₂O₃.

4.3.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los resultados de XPS para la serie de catalizadores de Paladio soportados en alúmina y modificados por plomo se muestran en la **Figura 4.21 (a) y (b)**.

La **Tabla 4.16**. resume la posición de los picos principales con respecto a Al 2p a 74,5 eV. Para el catalizador monometálico en la **Figura 4.21. (a)**, el pico de Pd 3d_{5/2} a 335,0 eV indica que el paladio se encuentra en estado metálico después del tratamiento de reducción química (Wagner C. D., 1979) (Adúriz, H. R., 1992) (Beketov, G., 2013) (Chenakin, S. P., 2014). Cuando los catalizadores bimetálicos PdPb fueron analizados, se observó un ligero cambio positivo de 0,2 eV en la energía de unión de Pd 3d_{5/2}. Aunque el valor de este cambio está dentro del error del método, puede asignarse a un compuesto intermetálico según la literatura (Goetz, J., 1997). Está bien

documentado en la literatura que existe una correlación entre la energía de unión del paladio y el tamaño de las partículas metálicas (Beketov, G., 2013). De acuerdo con el trabajo de Bertolini y sus colaboradores (Bertolini, J. C., 1990) las partículas de Pd que tienen un diámetro superior a 2,8 nm presentan un valor de BE típico de Pd másico. Según las mediciones TEM, el tamaño promedio de partícula de todos los catalizadores de Pd estudiados aquí fue de alrededor de 7,5 nm (**Tabla 4.15.**) y concuerda con los valores de energía de enlace obtenidos por el análisis de XPS que fueron muy cercanos a los del Pd másico.

Tabla 4.16. Resultados XPS de las energías de enlace de los niveles de Al 2p, O 1s, Pd 3d_{5/2} y Pb 4f_{7/2} y relaciones de superficie de Pd/Al y Pb/Al obtenidas de la deconvolución de los espectros XPS.

Catalizador	BE (eV)				Pd/Al (at)	Pb/Al (at)
	Al2p	O1s	Pd3d _{5/2}	Pb4f 7/2		
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	74,5	531,6	335,0	-	0,0037	-
PdPb _{0,25} / γ -Al ₂ O ₃	74,5	531,5	335,2	136,7 (27) 139,2 (73)	0,0051	0,0081
PdPb _{0,50} / γ -Al ₂ O ₃	74,5	531,6	335,2	136,6 (22) 139,2 (78)	0,0040	0,0133
PdPb _{1,00} / γ -Al ₂ O ₃	74,5	531,5	335,2	136,6 (28) 139,2 (72)	0,0048	0,0245
PdPb _{1,60} / γ -Al ₂ O ₃	74,5	531,5	335,2	136,7 (24) 139,3 (76)	0,0047	0,0331

Otro resultado notable de las mediciones de XPS es la presencia de entre 20% y 30% de Pb en forma reducida. Esto se observa en la **Figura 4.21. (b)** y en la **Tabla 4.16.** El paladio forma una amplia gama de soluciones sólidas con un 10-30% en peso de metales fundidos como el plomo. Por lo tanto, el plomo en estado metálico puede unirse al paladio. Finalmente, entre los catalizadores bimetálicos, PdPb_{0,50}/ γ -Al₂O₃ presentó una relación atómica Pd3d_{5/2}/Al2p (estimada a partir de las intensidades relativas en la **Tabla 4.16.**) significativamente más baja que los otros catalizadores bimetálicos. Este hecho podría indicar que las partículas de Pd están parcialmente cubiertas por las partículas de Pb, proporcionando evidencia de una fuerte interacción entre los dos metales, en coincidencia con los resultados de TPR (Goetz, J., 1997).

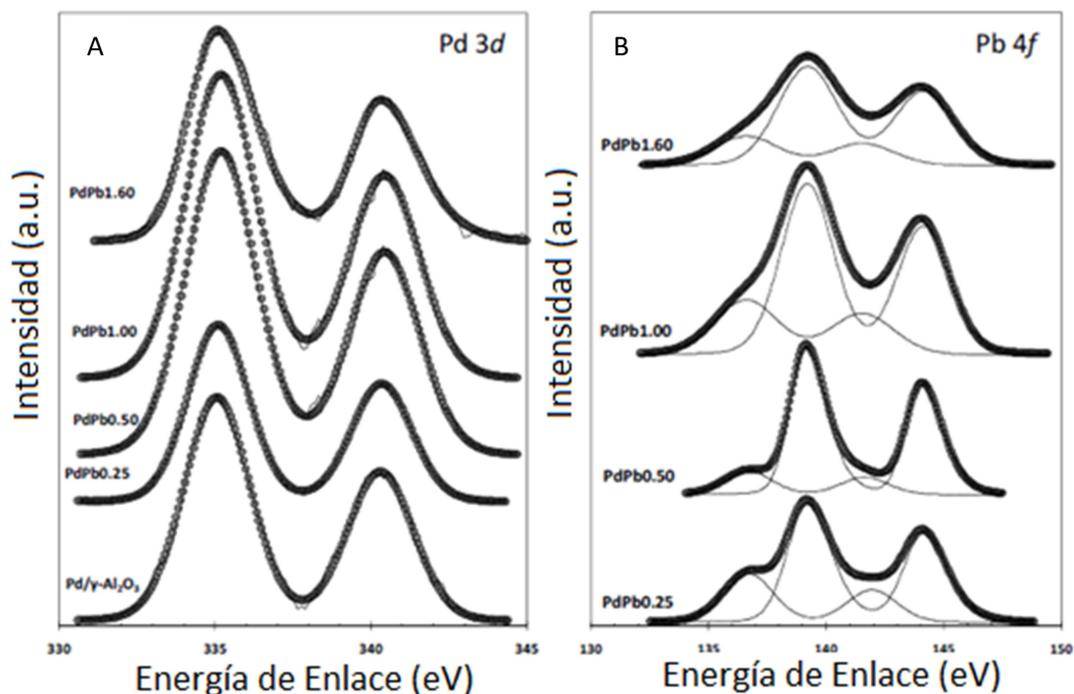


Figura 4.21. Espectro de XPS para los catalizadores en la región Pd 3d_{5/2} y Pb 4f_{7/2}.

4.3.5. Sistemas catalíticos Pt/C y PtSn_y/C.

4.3.5.1. Contenido de Pt y Sn.

4.3.5.1.1. Absorción Atómica (AA).

El contenido de Pt en los catalizadores fue determinado por Espectroscopía de Absorción Atómica, donde se obtuvo el % en peso del metal. El resultado para todos los catalizadores fue 1,05% de Pt.

4.3.5.1.2. Análisis cromatográfico.

El contenido de estaño de los catalizadores bimetálicos PtSn_y/C se determinó por análisis cromatográfico, midiendo la diferencia entre la concentración inicial y la final de la solución de SnBu₄ usada para la impregnación. Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CP 3800, equipado con detector FID y una columna capilar Factor Four (15 m x 0.25 mm ID DF= 0.25). La **Tabla 4.17.** muestra los catalizadores bimetálicos preparados, las condiciones de reacción empleadas en cada caso, incluyendo la

concentración inicial y final de SnBu₄ medidas. También indica la relación atómica entre los dos metales.

Tabla 4.17. Condiciones de reacción empleadas para la preparación de catalizadores bimetálicos por técnica de QOMS/M. La concentración inicial y final de SnBu₄ fue medida por cromatografía gaseosa y relación atómica entre Sn y Pt.

Catalizador	T(°C) ^a	Peso (g) ^b	Tiempo de reacción (h)	C _i (mmol L ⁻¹) ^c	C _f (mmol L ⁻¹) ^d	Sn/Pt ^e
PtSn _{0,40} /C	90	1,01	4,5	3,04	0,84	0,42
PtSn _{0,80} /C	150	1,54	4,0	6,09	1,83	0,83

^a Temperatura de reacción.

^b Masa del catalizador monometálico utilizada.

^c y ^d Concentración de SnBu₄ en 1 g de Pt/C (C_i = Concentración inicial y C_f = concentración final).

^e Relación atómica.

4.3.5.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

La **Figura 4.22.** muestra los perfiles de TPR del catalizador monometálico de platino y de los catalizadores bimetálicos platino - estaño soportados en carbón, preparados mediante técnica derivadas de la QOMS/M.

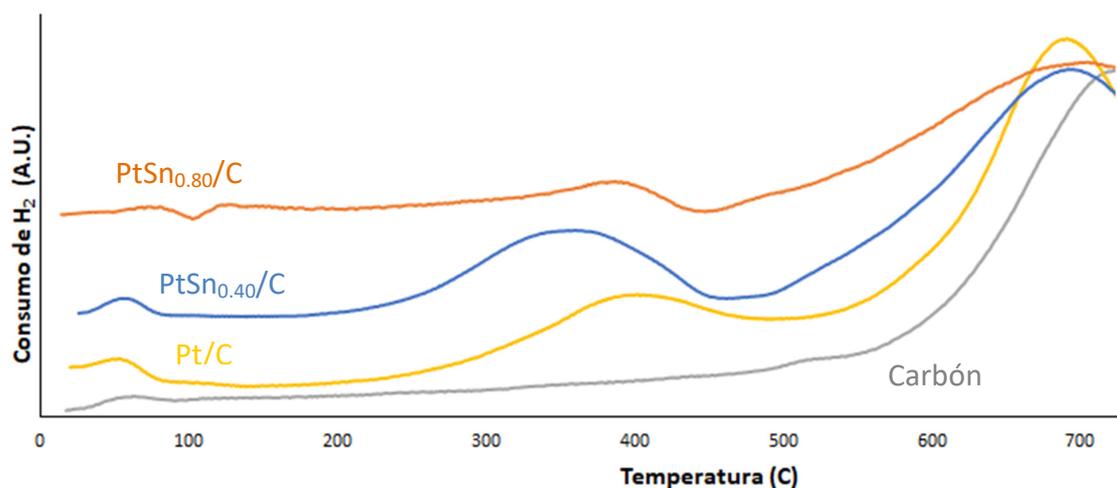
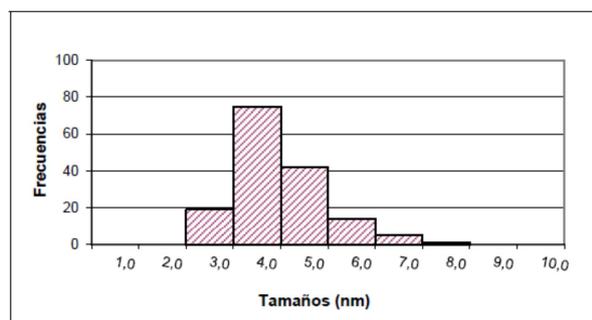
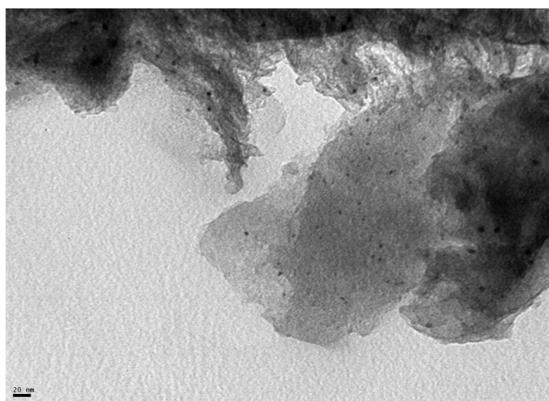


Figura 4.22. Curvas de TPR para el catalizador — Carbón, — Pt/C, — PtSn_{0,40}/C y — PtSn_{0,80}/C.

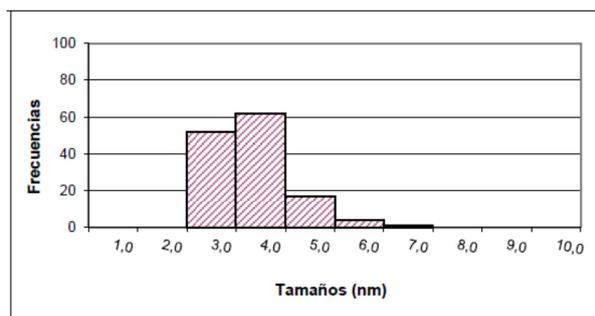
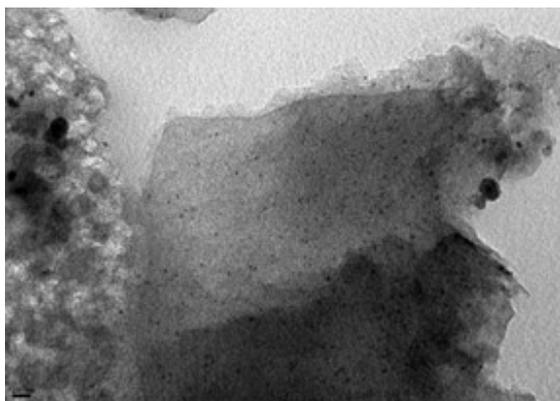
El catalizador monometálico Pt/C muestra principalmente una señal de reducción entre 250 y 500°C, con máximo en torno a los 420°C y que puede asignarse a la reducción de especies de Pt oxidadas, con fuerte interacción con el soporte. En los catalizadores bimetálicos PtSn_{0,4}/C y PtSn_{0,8}/C, el pico máximo de consumo de H₂ se desplaza a temperaturas algo menores, 350°C y 390°C respectivamente. El amplio consumo de hidrógeno en el rango de temperatura entre 250 y 450 °C, podría atribuirse también a la reducción de Sn⁺⁴/ Sn⁺², en los sistemas bimetálicos. Teniendo en cuenta que la reducción de los óxidos de estaño másicos ocurre a temperaturas por encima de los 630°C, esta señal también incluiría la reducción de estaño en fuerte interacción con el Pt, dado por el método de preparación. Finalmente el consumo de H₂ que comienza a partir de los 600°C, es generalmente asociado a la formación de metano por reducción del carbón del soporte tal como se observa en el perfil de TPR del mismo.

4.3.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la **Figura 4.7.** se muestran los resultados de las micrografías TEM del catalizador monometálico Pt/C y en la **Figura 4.23.** de los catalizadores bimetálicos PtSn_{0,40}/C y PtSn_{0,80}/C. Las micrografías se encuentran ubicadas a la izquierda y los histogramas porcentuales con las respectivas distribuciones de tamaño de partícula metálicas a la derecha. Posteriormente, mediante cálculos, tal como se ha explicado en el capítulo anterior, se halló el tamaño promedio de las partículas y su grado de dispersión que se informan en la **Tabla 4.18.**



A) PtSn_{0,40}/C



B) PtSn_{0.80}/C

Figura 4.23. Micrografías TEM (Amplificación: 270000X) y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores PtSn_{0.40}/C y PtSn_{0.80}/C.

Para realizar los histogramas se cuenta el número de partículas n_i (entre 100 y 200 partículas) de diámetro d_i en un área dada. A partir de los histogramas se calcularon los tamaños medios de partículas d_{TEM} (**Tabla 4.18.** segunda columna), expresados como diámetro promedio volumen-área, los cuales fueron calculados de acuerdo **Ecuación 3.3.**, presentada en el capítulo 3 de la presente Tesis. Y para los catalizadores de Pt se calculó la dispersión de acuerdo con la **Ecuación 3.5.** también presentada en el capítulo 3.

Tabla 4.18. Tamaño de partículas y su grado de dispersión sobre el soporte determinados por TEM.

Catalizador	d_{TEM} (nm)	D%
Pt/C	4,0	36,5
PtSn _{0.40} /C	4,4	33,1
PtSn _{0.80} /C	3,7	39,3

Después de la adición de Sn, el tamaño medio de partícula aumentó a 4,4 nm para el catalizador PtSn_{0.40}/C y hubo una disminución para el catalizador PtSn_{0.80}/C alcanzado un 3,7 nm según puede observarse en la **Tabla 4.18.** Este aumento en el tamaño de partícula para el catalizador PtSn_{0.40}/C, se puede asignar en parte al depósito selectivo de estaño sobre platino y no sobre el soporte, según como está bien establecido en la literatura para otros sistemas catalíticos análogos a los estudiados aquí (Santori G. F., 2000). Baudouin y colaboradores (Baudouin D., 2014)

estudiaron catalizadores de Ni soportados en SiO₂ el cual fue promovido por estaño y comprobaron que el tamaño de partícula metálica medida por TEM, aumentaba conforme aumentaba la cantidad de Sn presente en el catalizador. En el caso de los sistemas aquí estudiados dicha observación no se cumple para el catalizador con mayor contenido de estaño agregado.

4.3.5.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los catalizadores fueron analizados mediante la técnica de XPS, con el objetivo de obtener información acerca de los estados de oxidación de los elementos y la composición superficial. En la **Tabla 4.19.** se muestran los valores de energías de enlace para los niveles Pt4f_{7/2} y Sn3d_{5/2} para los catalizadores Pt/C , PtSn_{0.40}/C y PtSn_{0.80}/C. Además también se presenta la relación atómica superficial Sn(0)/Pt y la cantidad de estaño reducido (Sn(0)/Sn_{total}) obtenidos a partir de la integración de las señales de XPS correspondientes.

Tabla 4.19. Energías de enlace (eV) para las deconvoluciones de Sn3d_{5/2} yPt4f_{7/2} para los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre carbón.

Catalizador	BE Pt4f _{7/2} (eV)	BE Sn3d _{5/2} (eV)	Sn(0)/Sn _{total} ^a	Sn(0)/Pt
1% Pt/C	71,3	-----	-----	-----
PtSn _{0.40} /C	71,2	485,5 ; 487,0	0,27	0,13
PtSn _{0.80} /C	71,2	485,4 ; 486,9	0,46	0,48

$$^a \text{Sn}_{\text{total}} = \text{Sn}(0) + \text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$$

Para todas las muestras en estudio los espectros, en la región correspondiente a Pt4f presentan dos señales alrededor de 71,3 y 74,9eV correspondientes a Pt4f_{7/2} y Pt4f_{5/2}, respectivamente, tal como se observa en la **Figura 4.24**, en la **Figura 4.25** y en la **Figura 4.26**. A su vez la deconvolución de la señal de Pt4f_{7/2} presenta un solo pico para todas las muestras en estudio, el cual es característico de platino en estado metálico (Ishitobi H., 2017), (Wagner C.D., 1989) y (Serrano-Ruiz J.C., 2007).

En la muestra Pt/ C este pico se encuentra a 71.3 eV y para los catalizadores bimetalicos dicho pico presentó solo un ligero cambio en la BE (0.1 eV). Estos resultados van en la misma dirección que aquellos informados para catalizadores de

platino promovidos con estaño preparados por técnicas QOMS/M (Pastor-Pérez L., 2015).

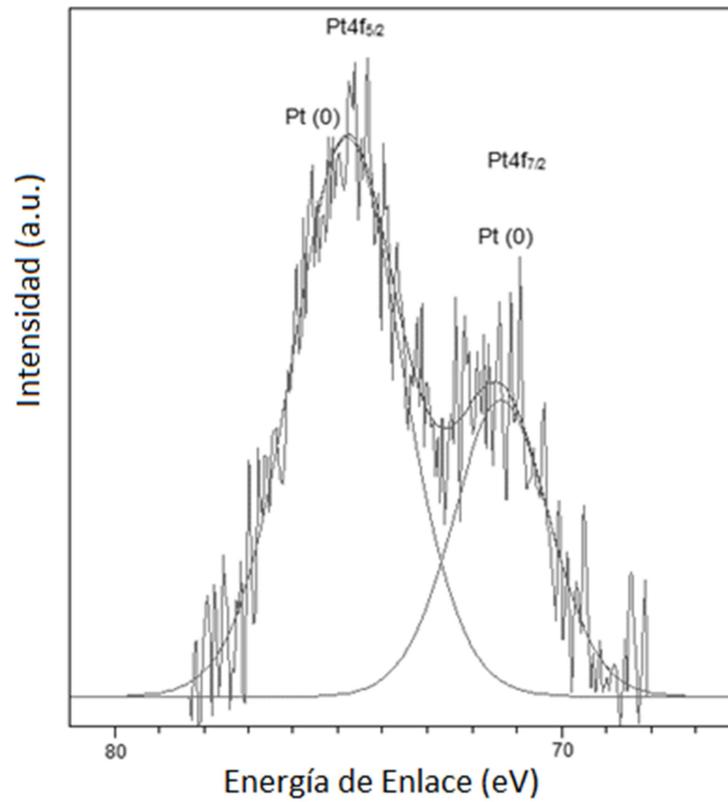


Figura 4.24: espectro XPS en la región de Pt4f7/2 para el catalizador Pt/C.

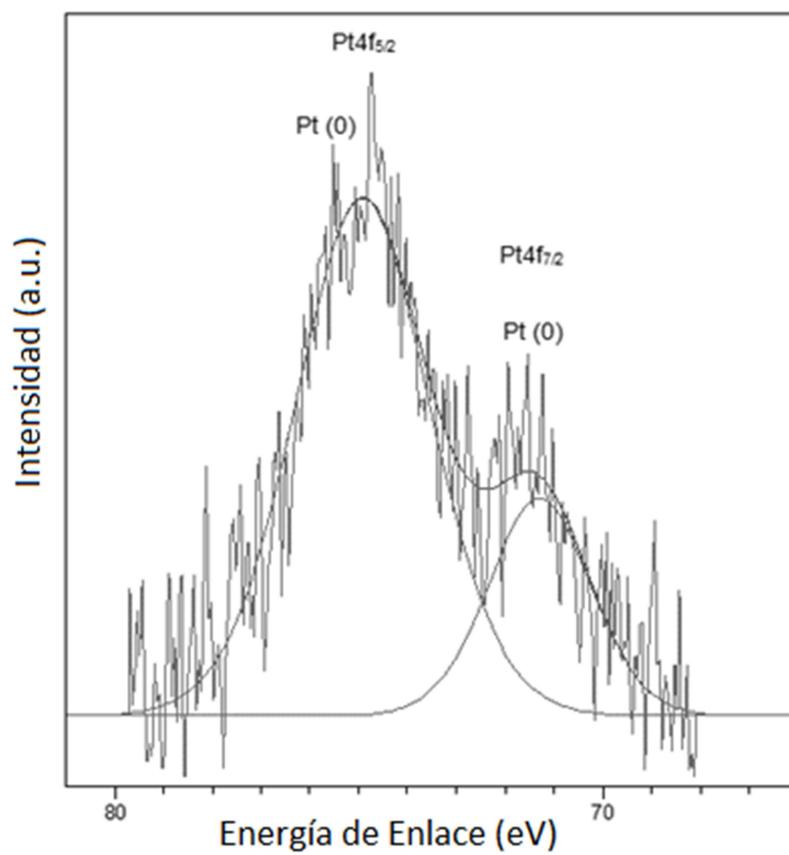


Figura 4.25.: espectro XPS en la región de Pt4f7/2 para el catalizador PtSn_{0.40}/C.

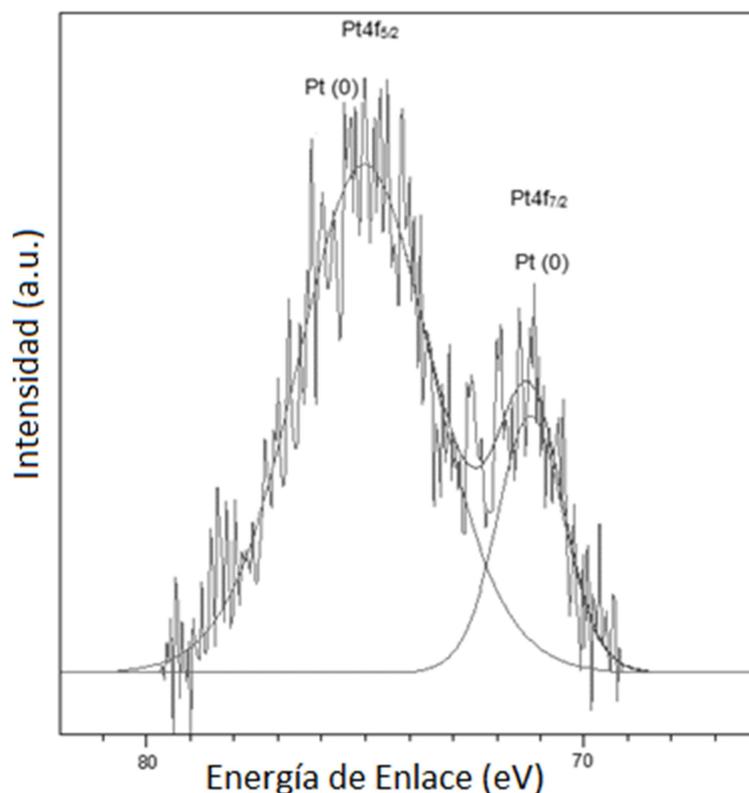


Figura 4.26.: espectro XPS en la región de Pt4f_{7/2} para el catalizador PtSn_{0.80}/C

En la **Figura 4.27.** se observan los espectros en la región Sn 3d para los catalizadores PtSn_{0.40}/C y PtSn_{0.80}/C. En estas figuras, se presentan las curvas suavizadas a los efectos de visualizar mejor las deconvoluciones. En cada espectro se observan dos señales alrededor de 486,9eV y 495,4eV correspondientes a Sn3d_{5/2} y Sn3d_{3/2} respectivamente. Por otro lado la deconvolución de la señal Sn3d_{5/2} en ambos catalizadores presenta dos componentes alrededor de 485,6eV y alrededor de 487,0eV, las cuales están asociadas a Sn(0) y a Sn(II,IV) respectivamente (Siri, G. J., 2005) (Zhang Y. W., 2016), (Ruiz-Martínez, J., 2008) y (Wagner C.D., 2007). Es importante destacar que no es posible distinguir entre Sn(II) y Sn(IV) por esta técnica debido a que sus energías de enlace son muy próximas (Ruiz-Martínez, J., 2008), (Calvillo L., 2018). Por otro lado, la presencia de estaño metálico en los catalizadores bimetálicos podría estar asociada a la presencia de fases bimetálicas PtSn (probablemente aleaciones) generadas por el método de preparación. En este sentido se ha reportado la presencia de diferentes tipos de aleaciones Pt-Sn tales como Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂, PtSn₄ (Massalskii, T.B., 1986). Aunque la determinación de la presencia de tales aleaciones es difícil mediante un análisis por XPS.

En cuanto al análisis cuantitativo se observa que en los catalizadores bimetálicos la relación $\text{Sn}(0)/\text{Sn}_{\text{total}}$ se incrementa con el incremento de la cantidad de estaño. A su vez esta misma tendencia se observa con la relación $\text{Sn}(0)/\text{Pt}$. Este hecho podría estar atribuido a un efecto de dilución del platino por el estaño metálico debido a la formación de fases PtSn (Merlo, A. B., 2010). A partir de los resultados obtenidos por esta técnica y en base al tratamiento de reducción aplicado previamente a la reacción de oxidación (2 h a 400 °C), podemos suponer que los catalizadores bimetálicos están compuestos por Pt metálico, Sn metálico, probablemente formando fases de aleación con Pt, y una fracción de especies de estaño oxidado (Sn(II)/ Sn(IV)) (Siri, G. J., 2005) y (Pastor-Pérez L., 2017).

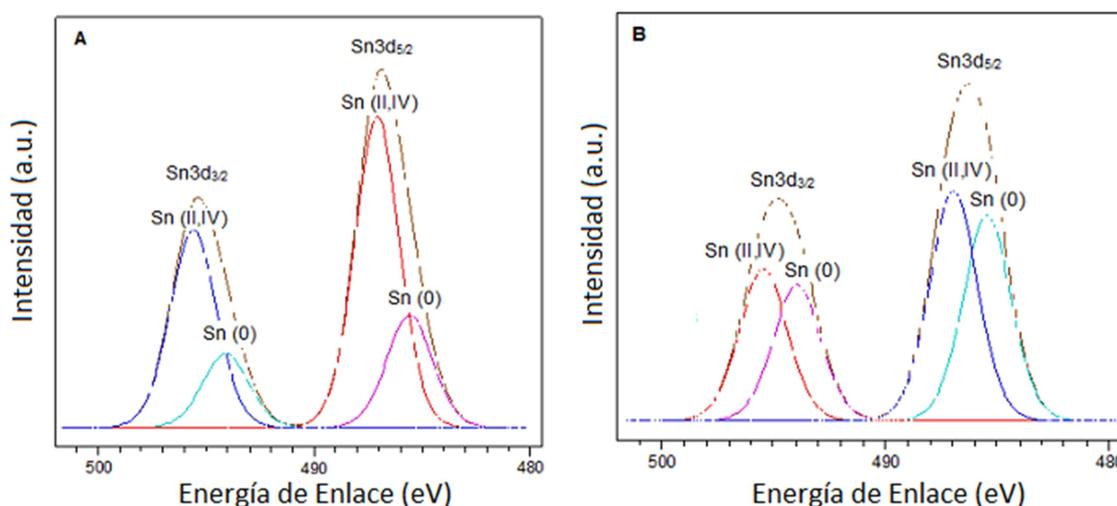


Figura 4.27. Espectros XPS en la región Sn3d para los catalizadores. A) PtSn_{0.40}/C; B) PtSn_{0.80}/C

En base a los perfiles de reducción mostrados y los resultados de XPS, y considerando que el tratamiento de reducción aplicado previamente a la reacción de oxidación se realiza a 400 °C, podemos suponer que los catalizadores bimetálicos están compuestos por Pt metálico, Sn metálico, probablemente formando fases de aleación con Pt, una pequeña fracción de especies de estaño oxidado (Sn(II)/Sn(IV)) (Pastor-Pérez, L. A., 2017).

4.4. Conclusiones parciales

Se prepararon catalizadores monometalicos de Pt soportados en carbón por impregnación, y en alúmina por intercambio iónico. Además, se preparó un catalizador monometálico de Pd sobre alúmina también por intercambio iónico. Todos los catalizadores fueron realizados de forma tal de obtener un 1% en peso del metal sobre el soporte.

Los sistemas fueron caracterizados por absorción atómica, reducción a temperatura programada, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

4.5. Referencias

Aben, P. (1968). Palladium areas in supported catalysts. Determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption. *Journal of Catalysis*, 10 (3), 224–229. doi:10.1016/s0021-9517(68)80002-8

Adúriz, H. R., Gígola, C. E., Sica, A. M., Volpe, M. A., & Touroude, R. (1992). Preparation and characterization of Pd-Pb catalysts for selective hydrogenation. *Catalysis Today*, 15(3-4), 459–467. doi:10.1016/0920-5861(92)85011-a

Baudouin, D., Candy, J.-P., Rodemerck, U., Krumeich, F., Veyre, L., Webb, P. B., ... Copéret, C. (2014). Preparation of Sn-doped 2–3nm Ni nanoparticles supported on SiO₂ via surface organometallic chemistry for low temperature dry reforming catalyst: The effect of tin doping on activity, selectivity and stability. *Catalysis Today*, 235, 237–244. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.014

Beketov, G., Heinrichs, B., Pirard, J.-P., Chenakin, S., & Kruse, N. (2013). XPS structural characterization of Pd/SiO₂ catalysts prepared by cogelation. *Applied Surface Science*, 287, 293–298. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.145

Bertolini, J. C., Delichere, P., Khanra, B. C., Massardier, J., Noupa, C., & Tardy, B. (1990). Electronic properties of supported Pd aggregates in relation with their reactivity for 1,3-butadiene hydrogenation. *Catalysis Letters*, 6(2), 215–223. doi:10.1007/bf00774723

Bocanegra, S. A., Scelza, O. A., & de Miguel, S. R. (2013). Behavior of PtPb/MgAl₂O₄ catalysts with different Pb contents and trimetallic PtPbIn catalysts in n-butane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, (468) 135–142. doi:10.1016/j.apcata.2013.07.051

Calvillo L., Mendez De Leoc L., Thompson S. J., Price S.W.T, Calvo E.J., Russell A.E., (2018) *J. Electroanal. Chem.* (819) 136–144

Chenakin, S. P., Melaet, G., Szukiewicz, R., & Kruse, N. (2014). XPS study of the surface chemical state of a Pd/(SiO₂+TiO₂) catalyst after methane oxidation and SO₂ treatment. *Journal of Catalysis*, 312, 1–11. doi:10.1016/j.jcat.2014.01.008

Coloma, F., Sepulveda-Escribano, A., Fierro, J. L. G., & Rodriguez-Reinoso, F. (1994). Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks. *Langmuir*, 10(3), 750–755. doi:10.1021/la00015a025

Corro, G., Fierro, J. L. G., & Odilon, V. C. (2003). An XPS evidence of Pt⁴⁺ present on sulfated Pt/Al₂O₃ and its effect on propane combustion. *Catalysis Communications*, 4(8), 371–376. doi:10.1016/s1566-7367(03)00085-2

Faroppa, M. L., Musci, J. J., Chiosso, M. E., Caggiano, C. G., Bideberripe, H. P., Fierro, J. L. G., Casella, M. L. (2016). Oxidation of glycerol with H₂O₂ on Pb-promoted Pd/Γ-Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1982–1990. doi:10.1016/s1872-2067(16)62531-7

Fernández, M. B., Piqueras, C. M., Tonetto, G. M., Crapiste, G., & Damiani, D. E. (2005). Hydrogenation of edible oil over Pd-Me/Al₂O₃ catalysts (Me=Mo, V and Pb). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233(1-2), 133–139. doi:10.1016/j.molcata.2005.02.012.

Ferretti O.A., Casella M.L., (2009), Controlled preparation of heterogeneous catalysts, in: M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo (Eds.), *Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim*, p. 243

Goetz, J., Volpe, M. A., Sica, A. M., Gigola, C. E., & Touroude, R. (1997). Low-Loaded Pd–Pb/α–Al₂O₃Catalysts: Indication of Alloy Formation from FTIR and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 167(2), 314–323. doi:10.1006/jcat.1997.1589

Grunwaldt, J.-D., Wildberger, M. D., Mallat, T., & Baiker, A. (1998). Unusual Redox Properties of Bismuth in Sol–Gel Bi–Mo–Ti Mixed Oxides. *Journal of Catalysis*, 177(1), 53–59. doi:10.1006/jcat.1998.2072

Humblot, F., Lepeltier, F., Candy, J. P., Corker, J., Clause, O., Bayard, F., & Basset, J. M. (1998). Surface Organometallic Chemistry on Metals: Formation of a Stable :Sn(n -C₄H₉) Fragment as a Precursor of Surface Alloy Obtained by Stepwise Hydrogenolysis of Sn(n -C₄H₉)₄ on a Platinum Particle Supported on Silica. *Journal of the American Chemical Society*, 120(1), 137–146. doi:10.1021/ja964405o

Ishitobi, H., Ino, Y., & Nakagawa, N. (2017). Anode catalyst with enhanced ethanol electrooxidation activity by effective interaction between Pt–Sn–SiO₂ for a direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(43), 26897–26904. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.017

Ivanova, A. (2004). The role of support in formation of the manganese–bismuth oxide catalyst for synthesis of nitrous oxide through oxidation of ammonia with oxygen. *Journal of Catalysis*, 221(1), 213–224. doi:10.1016/j.jcat.2003.06.001

Kimura, H. (1993). Selective oxidation of glycerol on a platinum–bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 105(2), 147–158. doi:10.1016/0926-860x(93)80245-l

Liang Y.M., Zhang H.M., Zhong H.X., Zhu X.B., Tian Z.Q., Xu D.Y., Yi B.L., *J. Catal.* 238 (2006) 468–476

Massalskii T.B., (1986) Binary Alloy Phase Diagrams, ASTM, Philadelphia

Merlo, A. B., Machado, B. F., Vetere, V., Faria, J. L., & Casella, M. L. (2010). PtSn/SiO₂ catalysts prepared by surface controlled reactions for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 383(1-2), 43–49. doi:10.1016/j.apcata.2010.05.020

Miura, H. (1975). Studies on the reduction–reoxidation of bismuth molybdate catalysts by temperature programmed reoxidation method. *Journal of Catalysis*, 39(1), 22–28. doi:10.1016/0021-9517(75)90277-8

Myung, N., Ham, S., Choi, S., Chae, Y., Kim, W.-G., Jeon, Y. J., Paeng K.J., Chanmanee W., de Tacconi N.R., Rajeshwar, K. (2011). Tailoring Interfaces for Electrochemical Synthesis of Semiconductor Films: BiVO₄, Bi₂O₃, or Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(15), 7793–7800. doi:10.1021/jp200632f

Pastor-Pérez, L., & Sepúlveda-Escribano, A. (2017). Low temperature glycerol steam reforming on bimetallic PtSn/C catalysts: On the effect of the Sn content. *Fuel*, 194, 222–228. doi:10.1016/j.fuel.2017.01.023

Pastor-Pérez, L., Merlo, A., Buitrago-Sierra, R., Casella, M., & Sepúlveda-Escribano, A. (2015). Bimetallic PtSn/C catalysts obtained via SOMC/M for glycerol steam reforming. *Journal of Colloid and Interface Science*, 459, 160–166. doi:10.1016/j.jcis.2015.08.007

Ramallo-Lopez J.M., Santori G.F., Giovanetti G.F.L., Casella M.L., Ferretti O.A., Requejo F.G. (2003) *J Phy. Chem B* 107:11441–11451

Ruiz-Martínez, J., Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Anderson, J. A., & Rodríguez-Reinoso, F. (2008). Effect of tin content and reduction temperature on the catalytic behaviour of PtSn/TiO₂ catalysts in the vapour-phase hydrogenation of crotonaldehyde. *Catalysis Today*, 133-135, 35–41. doi:10.1016/j.cattod.2007.11.05

Sandoval, V. H., & Gigola, C. E. (1996). Characterization of Pd and Pd/Pb α -Al₂O₃ catalysts. A TPR-TPD study. *Applied Catalysis A: General*, 148(1), 81–96. doi:10.1016/s0926-860x(96)00224-4

Santori, G. F., Casella, M. L., Siri, G. J., Adúriz, H. R., & Ferretti, O. A. (2000). Hydrogenation of crotonaldehyde on Pt/SiO₂ catalysts modified with tin added via surface organometallic chemistry on metals techniques. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 141–149. doi:10.1016/s0926-860x(99)00548-7

Serrano-Ruiz J.C., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F., (2007) *J. Catal.* (246) 158–165

Shinde, P. V., Ghule, B. G., Shinde, N. M., Xia, Q. X., Shaikh, S., Sarode, A. V., ... Kim, K. H. (2018). Room-temperature successive ion transfer chemical synthesis and the efficient acetone gas sensor and electrochemical energy storage applications of Bi₂O₃ nanostructures. *New Journal of Chemistry*, 42(15), 12530–12538. doi:10.1039/c8nj02079e

Siri, G. J., Ramallo-López, J. M., Casella, M. L., Fierro, J. L. G., Requejo, F. G., & Ferretti, O. A. (2005). XPS and EXAFS study of supported PtSn catalysts obtained by surface organometallic chemistry on metals. *Applied Catalysis A: General*, 278(2), 239–249. doi:10.1016/j.apcata.2004.10.004

Villa, A., Wang, D., Veith, G. M., & Prati, L. (2012). Bismuth as a modifier of Au–Pd catalyst: Enhancing selectivity in alcohol oxidation by suppressing parallel reaction. *Journal of Catalysis*, 292, 73–80. doi:10.1016/j.jcat.2012.04.021

Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. D., Moulder J. F., Muilenberg G. E.; (1979) Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

Wagner C.D., (1989) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Gaithersburg

Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R., (2007) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Gaithersburg,

Zhang Y. W., Xue M. W., Zhou Y. M., Zhang H. X., Wang W., Wang Q. L., Sheng X. L., (2016) *RSC Adv.* (6) 29410–29422

CAPITULO 5

ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DEL GLICEROL CON H₂O₂

RESUMEN DEL CAPITULO

En este apartado se determinan las condiciones bajo las cuales se realizaron los ensayos experimentales en lo concerniente a los fenómenos de transferencia de materia para conocer la existencia o no de controles difusionales en los resultados. Además, se exponen las experiencias realizadas para determinar las mejores condiciones de reacción de la oxidación catalítica heterogénea de glicerol utilizando un catalizador monometálico Pt/C. Una vez determinadas, se realizaron con ellas todos los estudios posteriores en la presente Tesis, para la serie de catalizadores de Pt modificado con diferentes promotores y soportados ya sea en alúmina como en carbón activado. También, se determina en el presente capítulo la energía de activación y orden de reacción.

5.1. Etapas controlantes de las reacciones de oxidación

Para las reacciones de oxidación en fase líquida, los procesos de transferencia de masa pueden afectar la velocidad de reacción y deben estar ausentes para garantizar que la reacción esté gobernada por parámetros cinéticos y no de transferencia de masa; esto es que la velocidad de los procesos físicos sea mayor que la velocidad de las reacciones químicas.

En el caso de sistemas catalíticos trifásicos (Ramachandran P., 1983); (Gallezot P., 1998); (Neri G., 1997), los procesos de transporte de los reactivos desde la fase en que se alimentan al reactor hasta el contacto con el catalizador donde reaccionan y luego los pasos inversos seguidos por los productos son los siguientes:

- Transferencia de masa gas/líquido;
- Difusión de los reactivos y de los productos en la fase líquida hacia y desde la partícula de catalizador (difusión externa);
- Difusión de reactivos y productos en el interior de los poros del catalizador (difusión interna).

5.2. Características de las reacciones en catálisis heterogénea

Para que un reactivo gaseoso pueda ser convertido catalíticamente en productos en un sistema trifásico, en general debe ocurrir una secuencia dada. En primer lugar es necesario que el mismo sea transferido desde la fase gaseosa a la fase líquida y luego a la interfase catalítica. Una vez alcanzado el sitio activo puede adsorberse sobre el mismo o reaccionar con otro de los reactivos adsorbidos (reacciones del tipo Eley-Rideal). El producto debe luego ser desorbido y transferido desde la interfase a la fase líquida.

Las etapas de transporte pueden clasificarse de la siguiente manera, considerando un catalizador de estructura porosa:

1. Disolución del reactivo gaseoso en el medio líquido.
2. Difusión de los reactivos disueltos hacia la partícula de catalizador (difusión externa);

3. Difusión de los reactivos en los poros del catalizador (difusión interna);
4. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador;
5. Reacción química en la superficie activa del catalizador;
6. Desorción de los productos;
7. Difusión de los productos al exterior de la partícula de catalizador;
8. Difusión de los productos desde la partícula a la corriente líquida.

Las etapas de difusión son procesos físicos, mientras las demás son químicas.

5.3. Limitaciones difusionales.

Para identificar la existencia de limitaciones difusionales se pueden utilizar criterios experimentales o criterios analíticos. En el primer caso, se estudia la variación de la velocidad de reacción o algún parámetro directamente relacionado con la misma con respecto a parámetros experimentales, como la velocidad de agitación. En el segundo caso, se compara la velocidad de reacción con las velocidades máximas de transporte en las etapas físicas, mediante el cálculo de coeficientes de transferencia y difusividades.

5.3.1. Criterios analíticos

Cuando se emplean criterios analíticos se compara la velocidad inicial de reacción con las velocidades máximas de transporte en las etapas físicas. En el caso de la reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno, en fase líquida, se evalúa la difusión de reactivos y/o productos en la interfase gas/líquido, en la interfase líquido/sólido y en el interior de la partícula. A continuación se presentan las expresiones utilizadas para el cálculo de los diferentes coeficientes.

5.3.1.1. Limitaciones difusionales en la interfase gas/líquido

Para asegurarse de que no exista resistencia al transporte de O_2 , el reactivo gaseoso liberado a partir de H_2O_2 , en la interfase gas/líquido se debe cumplir la siguiente relación:

Donde:

$$\alpha_1 = \frac{(r_i)_{obs}}{k_L \cdot a_G \cdot C_{O_2}} \leq 0,1 \quad \text{Ecuación 5.1.}$$

$(r_i)_{obs}$: velocidad inicial de reacción obtenida experimentalmente;

k_L : coeficiente de transferencia de materia en la interfase gas-líquido;

a_G : área interfacial por unidad de volumen del reactor;

C_{O_2} : concentración de O_2 en la fase líquida calculada a partir de la cantidad inicial de H_2O_2 .

El criterio establece que si la velocidad de reacción observada es menor al 10% del valor de la máxima velocidad de transferencia de materia gas/líquido, entonces el proceso de transporte es mucho más rápido que la reacción química observada, no limitando así el proceso global.

Para el cálculo del coeficiente $k_L \cdot a_G$ pueden utilizarse diversas correlaciones determinadas por varios autores. Una de ellas es la propuesta por Meille y col. (Meille V., 2004) quienes estudiaron la determinación del coeficiente $k_L \cdot a_G$ en reactores tanque de laboratorio, agitados magnéticamente y sin empleo de baffles deflectores, cuyos volúmenes estaban comprendidos entre 25 y 300 cm^3 (sistemas con características similares al empleado en esta tesis). En sus trabajos obtuvieron una relación lineal entre el coeficiente y la velocidad de agitación. Considerando el reactor de 150 cm^3 de capacidad, que es el de mayor similitud al empleado en este trabajo, la correlación a emplear es:

$$k_L \cdot a_G = 1,14 \cdot 10^{-4} \cdot N^{2,98} \quad \text{Ecuación 5.2.}$$

Para una velocidad de agitación de $N = 1300 \text{ rpm} = 21.67 \text{ (seg}^{-1}\text{)}$ se obtiene un coeficiente de $k_L \cdot a_G = 1,0903 \text{ seg}^{-1}$.

Las condiciones de reacción empleadas fueron 60°C con 7,5 mL de H_2O_2 de 136 volúmenes y 91 mL de agua destilada; empleando 100 mg del catalizador monometálico Pt/C y 1,5 mL de glicerol (dando una concentración 0,2M en la solución) como sustrato. A partir de la curva de conversión se calculó la velocidad inicial de reacción a 10% de conversión, para luego aplicar el criterio de α_{1-O_2} . Los resultados de la **Tabla 5.1.** muestran que en las condiciones de trabajo no existen limitaciones

para el transporte de O₂ en la interfase gas/líquido y en el seno del volumen de reacción. Debido a que se cumple que $\alpha_{1-O_2} < 0,1$ puede decirse que la velocidad de reacción no supera el 10% de la velocidad de transporte del reactivo.

Tabla 5.1. Cálculo de parámetros en la interfase gas-líquido.

Parámetro	$k_l \cdot a_G$ [1/s]	C _{O2} [mol/L]	$(r_i)_{obs}$ [mol/L.s]	α_1
Valor	1,0903	0,455	$4,76 \times 10^{-2}$	$9,59 \times 10^{-2}$

5.3.1.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido/sólido

Para determinar que no exista resistencia a la transferencia de los reactivos en la interfase líquido/sólido, el criterio que se toma es similar al visto para la interfase gas/líquido. Para ello se debe cumplir, para ambos reactivos (O₂ y glicerol), que la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte de materia debe ser inferior al 10%.

Esto es, si:

$$\alpha_2 = \frac{(r_i)_{obs}}{k_C \cdot a_C \cdot m_C \cdot C_i} \leq 0,1 \quad \text{Ecuación 5.3.}$$

Donde:

$(r_i)_{obs}$: Velocidad inicial de reacción obtenida experimentalmente;

k_C : Coeficiente de transferencia de materia en la interfase líquido/sólido;

m_C : masa del catalizador;

C_i : Concentración del reactivo en la fase líquida;

a_C : Área externa del catalizador por unidad de masa del mismo, calculado mediante la expresión:

$$a_C = \frac{6}{d_p \cdot \rho_p} \quad \text{Ecuación 5.4.}$$

Donde:

d_p : Diámetro de partícula del catalizador; $d_p \approx 200$ micrones = 0,02 cm

ρ_p : Densidad de partículas de catalizador; $\rho_p \approx 540$ kg/m³ = 0,54 g/cm³

Para el cálculo del coeficiente de transferencia k_c se empleó la expresión propuesta por Antonio de Lucas Martínez (de Lucas Martínez A., 2015) para partículas suspendidas en reactores tipo tanque esférico agitado:

$$\frac{k_c \cdot d_p}{D_M} = 66,5 \cdot \left(\frac{N \cdot d_i^2 \cdot \rho_M}{\mu_M} \right)^{0,23} \cdot \left(\frac{\mu_M}{\rho_M \cdot D_M} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{d_T}{h} \right)^{0,104} \quad \text{Ecuación 5.5.}$$

Donde:

D_M : difusividad molecular de los reactivos en la mezcla de reacción;

d_i : diámetro del agitador = 2 cm;

d_T : diámetro del interior del tanque = 4 cm

h : altura del nivel de líquido = 4 cm

ρ_M : densidad de la mezcla de reacción; $\rho_M = 0,98752 \text{ g/cm}^3$

μ_M : viscosidad dinámica de la mezcla de reacción. $\mu_M = 0,004866 \text{ g/(cm.s)}$

Los valores de ρ_M y μ_M se estimaron a partir de la parametrización de Cheng (Cheng, N., 2008), con una serie de ajustes, que se describen en Volk, A. & Kähler, C. J. (Volk, A., 2018).

$$D_{O_2} = 1,80 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_{c-O_2} = 1,203 \text{ cm/s}$$

$$D_{\text{glicerol}} = 5,80 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_{c-Gly} = 0,388 \text{ cm/s}$$

Los coeficientes de difusión se obtuvieron mediante la correlación del modelo Wilke-Chang (Wilke, C. R., 1955).

Así con los valores de k_c y el resto de los datos presentados a continuación, se calculan los valores de α_2 para los dos reactivos, los cuales se presentan en **Tabla 5.2**.

$$a_c = 555,55 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$m_c = 0,100 \text{ g}$$

Tabla 5.2. Cálculo de parámetros en la interfase líquido-sólido.

Parámetro	k_{c-O_2} [cm/s]	k_{c-Gly} [cm/s]	α_{2-O_2}	α_{2-Gly}
Valor	1,203	0,388	$1,56 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$

5.3.1.3. Limitaciones difusionales intrapartícula

Para verificar si existen resistencias a la transferencia de materia en el interior de la partícula de catalizador se utilizó el Criterio de Weisz-Prater para ambos reactivos.

Según este criterio, las limitaciones al transporte de materia son despreciables si se satisface que:

$$\Phi = \frac{(r_i)_{obs} \cdot L^2}{D_i^e \cdot C_i^S} \ll 1 \quad \text{Ecuación 5.6.}$$

Donde:

L : relación entre el volumen de partícula de catalizador y la superficie externa de la misma, que para partícula esférica es:

$$L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3}{4 \cdot \pi \cdot r_p^2} = \frac{r_p}{3} = \frac{d_p}{6} \quad \text{Ecuación 5.7.}$$

D_i^e : difusividad efectiva de los reactivos en el interior de los poros del catalizador, calculada mediante la expresión:

$$D_i^e = \frac{D_M \cdot \epsilon_p}{\tau} \quad \text{Ecuación 5.8.}$$

Donde:

ϵ_p : porosidad de la partícula de catalizador; $\epsilon_p = 0,8$

τ : tortuosidad de la partícula de catalizador; $\tau = 6$

C_i^S : Concentración de los reactivos en la superficie del catalizador

Como puede observarse en la **Tabla 5.3.**, tanto para O_2 como para glicerol se cumple el criterio de Weisz-Prater, ya que para ambos reactivos el valor de $\Phi \ll 1$. Se puede determinar así que no existen limitaciones a la transferencia de materia en el interior de la partícula de catalizador.

Tabla 5.3. Cálculo de parámetros en el interior de la partícula.

Parámetro	Φ_{O_2}	Φ_{Gly}
Valor	$4,84 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-4}$

5.4. Criterios experimentales.

Para la determinación de la actividad catalítica se realizaron reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida utilizando diferentes criterios experimentales. Los ensayos se llevaron a cabo a presión atmosférica en un reactor de vidrio de 250 mL tal como se describió en el capítulo 3 de la presente Tesis en el apartado “3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol”.

Se seleccionó como catalizador para la realización de las diferentes reacciones de oxidación al catalizador monometálico de Pt soportado en carbón descrito en el capítulo 4 y en todas las reacciones se utilizó una masa de 100 mg del mismo.

Se realizaron experiencias en distintas condiciones, con el objetivo de evaluar la influencia de las variables de reacción sobre la conversión de glicerol.

Para ello se evaluó:

- La relación molar glicerol/metal activo, la cual varió entre 4000 y 10000.
- El pH inicial de reacción, que estuvo comprendido entre 5 y 13.
- La temperatura de reacción, que osciló entre 40 y 60°C.
- La concentración de H₂O₂, que fue modificada para alcanzar volúmenes de O₂ activo dentro del reactor entre 2,5 y 10 v.
- La agitación se mantuvo constante a 1300 rpm.

El seguimiento de la reacción fue realizado tomando muestras en diferentes intervalos y las mismas fueron analizadas mediante cromatografía líquida (HPLC), según se encuentra explicado en el capítulo 3 de esta Tesis en el apartado “3.5.2. Análisis cromatográfico de la muestra de reacción”.

A continuación se detallan los resultados de la actividad catalítica.

5.4.1. Influencia de la temperatura.

Se investigó la influencia de la temperatura sobre la conversión del glicerol. Este estudio se llevó a cabo en el rango de temperaturas 40-60°C, manteniendo constantes todas las demás variables operativas. Los resultados de conversión del glicerol en función del tiempo se muestran en la **Figura 5.1.**, a partir del cual se extrae la información que se presenta en la **Tabla 5.4.** Las velocidades de reacción inicial, v_{Gly}^0 , se calcularon a partir de las pendientes de las curvas de conversión de glicerol, medidas en tiempo de reacción correspondiente a un 10% de conversión, mediante la siguiente ecuación:

$$v_{Gly}^0 = \frac{\text{Gly (mol)}}{\text{Tiempo de reacción (s)} \times mPt (g)} \quad \text{Ecuación 5.9.}$$

Como era de esperarse, la actividad se incrementa al aumentar la temperatura.

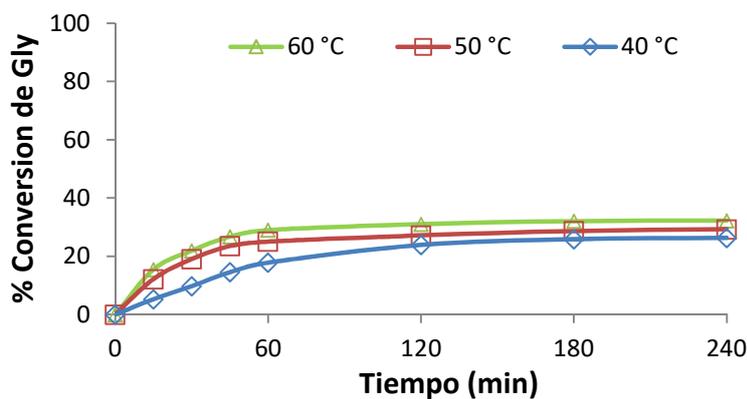


Figura 5.1. Influencia de la temperatura en la conversión del glicerol. Condiciones de reacción: relación Gly/Pt= 6000, H₂O₂ suficiente para obtener 10vol de O₂, 100 mg de catalizador, temperatura variable, agitación constante a 1300 rpm.

Tabla 5.4. Efecto de la temperatura sobre la velocidad inicial de conversión del glicerol (v_{Gly}^0) calculada a 10% de conversión.

Temperatura (°C)	v_{Gly}^0 (mmoles gly/seg. g Pt)
40	1,60
50	4,16
60	5,55

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia:

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

Y para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$$

Aplicando logaritmo a toda la expresión se llega a:

$$\ln(v_{Gly}^0) = \ln[A \cdot (C_{Gly}^0)^n] - \left(\frac{Ea}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$$

Graficando el $\ln(v_{Gly}^0)$ en función de $1/T$ se obtiene una recta. En consecuencia, es posible determinar la energía de activación aparente de la reacción (Ea). En la **Figura 5.2.** se representó el logaritmo natural de la velocidad inicial de glicerol a diferentes temperaturas, en función de la inversa de la temperatura absoluta. A partir de los datos experimentales, se obtuvo un valor de energía de activación aparente de aproximadamente 12,8 Kcal/mol, el cual concuerda con la literatura consultada (Worz, N., 2009) y (Demirel, S., 2007). En el trabajo de Worz se utilizó un catalizador bimetálico de Pt y Bi sobre carbón preparado por impregnación con una concentración de cada metal de 5% en peso. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio de 300 mL, bajo una atmósfera de presión con oxígeno puro (300 mL/min), el pH fue básico y controlado con un titulador automático y con agitación constante de 1500 rpm. Los autores obtuvieron una energía de activación de 52 KJ/mol que es equivalente a 12,42 Kcal/mol. En el trabajo de Demirel, se utilizó para realizar la

reacción de oxidación del glicerol un catalizador de oro al 1% en peso soportado sobre carbón. Las reacciones se realizaron en un reactor tipo bach a con una presión de oxígeno de 10 bar, la temperatura varió entre 25 y 100°C y con agitación constante de 1500 rpm. Obtuvieron una energía de activación global que rondó entre los (50±5) kJ/mol, equivalente a 11,95 Kcal/mol.

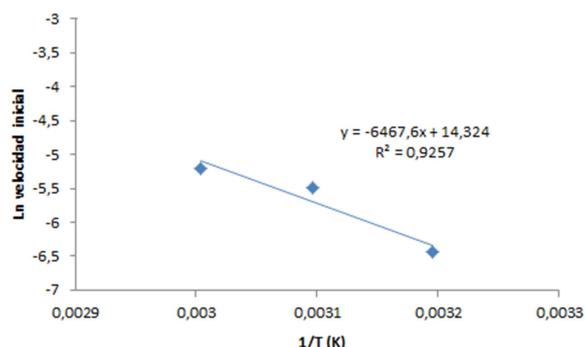


Figura 5.2. Determinación de la Energía de activación aparente en la conversión del glicerol. Condiciones de reacción: relación Gly/Pt= 6000, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, temperatura variable, agitación constante a 1300 rpm.

5.4.2. Efecto de la concentración inicial de glicerol.

Estudiando la cinética de reacción de la conversión del glicerol, se puede determinar el orden en la concentración de glicerol, mediante el estudio del impacto de la variación de la concentración del glicerol en la velocidad inicial de reacción. Para ello se realizaron diferentes ensayos con la misma cantidad del catalizador pero variando la cantidad inicial de glicerol colocado en el reactor. La concentración inicial del mismo varió entre 0,2M y 0,5M. Este rango se seleccionó teniendo en cuenta que la concentración de glicerol que aparece con frecuencia en la literatura es 0,3M (Gil, S., 2013), (Prati L., 2004) y (Dimitratos N., 2006).

Las concentraciones molares de glicerol utilizadas en esta Tesis fueron 0,2 M, 0,3 M y 0,5 M, que expresados como relación molar Gly/Pt corresponden a 4000, 6000 y 10000, respectivamente. Los resultados experimentales se muestran en la **Figura 5.3**. Puede observarse que a medida que va aumentando la cantidad de glicerol disminuye

la conversión. La **Tabla 5.5.** muestra la velocidad de reacción inicial calculada al 20% de conversión y las máximas conversiones obtenidas para cada relación Gly/Pt.

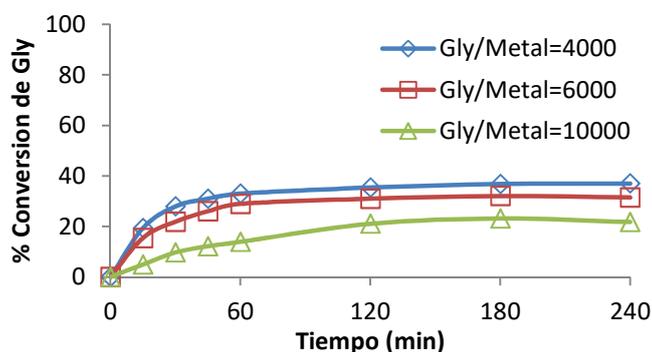


Figura 5.3. Influencia de la cantidad de glicerol agregado. Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pt= 4000, 6000 y 10000. Temperatura de reacción 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm.

Tabla 5.5. Velocidad inicial de conversión de glicerol (v_{Gly}^0) y la máxima conversión alcanzada sobre el catalizador Pt/C para las diferentes concentraciones iniciales de glicerol.

Relación Gly/Metal	% Conversión	v_{Gly}^0 (mmoles Gly/seg. g Pt)
4000	37,0	4,0
6000	31,5	4,0
10000	21,8	1,5

El orden de reacción con respecto al glicerol se determinó con un modelo empírico de ley de potencia utilizando los valores de velocidad inicial de conversión de glicerol (v_{Gly}^0) dados en la **Tabla 5.5.**

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

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

El valor calculado para n se obtuvo graficando $\ln(v_{Gly}^0)$ en función de $\ln(C_{Gly}^0)$ para así poder determinar el orden de la reacción, tal como se observa en la **Figura 5.4.**

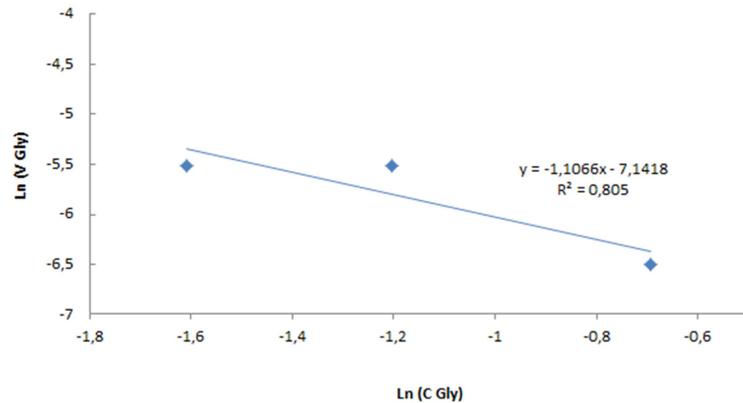


Figura 5.4. Grafico de $\ln(v_{\text{Gly}}^0)$ función de $\ln(C_{\text{Gly}}^0)$ para el modelo de pseudo-homogéneo con el catalizador Pt/C. [Temperatura 60°C, H_2O_2 suficiente para obtener 10 vol de O_2 , 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm.

El valor obtenido fue de -1,1. El valor negativo para el orden de reacción indica que el glicerol está fuertemente adsorbido en los sitios catalíticos activos del catalizador. De los datos obtenidos de la **Figura 5.4.** se puede deducir que hasta un cierto valor de concentración de glicerol, los sitios activos del catalizador están cubiertos con moléculas de glicerol fuertemente adsorbidas. Entonces, la oxidación de glicerol ocurre como si el orden de reacción con respecto a glicerol fuera aparentemente cero. Pareciera ser que a medida que aumenta la concentración inicial de glicerol, la cantidad inicial de glicerol que se adsorbería fuertemente en la superficie de las partículas metálicas de Pt también aumentaría, y por lo tanto, la disponibilidad inicial de sitios activos libres disminuiría, lo que explicaría la menor velocidad.

Son numerosas las reacciones que presentan un orden de reacción negativo (Singh, S. 2019), especialmente cuando las velocidades cinéticas son altas y la concentración de los reactivos es baja. Un ejemplo es la oxidación de CO a CO_2 en catalizadores de Pt. A bajas temperaturas, el CO se adsorbe lo suficientemente fuerte como para bloquear los sitios activos disponibles y la reacción tiene orden negativo respecto al CO.

5.4.3. Influencia de la relación molar NaOH/glicerol.

Se investigó la influencia del pH sobre la conversión del glicerol. Como cualquier reacción que involucra productos ácidos o básicos, el pH es un factor importante a ser

estudiado. Es por eso que se estudió la conversión de glicerol variando el pH inicial de 5 a 13. Esto se logró agregando un volumen apropiado de una solución concentrada de NaOH antes de comenzar la reacción, manteniendo constante todas las demás condiciones operativas. El gráfico de conversión del glicerol en función del tiempo que se muestra en la **Figura 5.5.**, representa las conversiones obtenidas para los diferentes valores de pH, que está expresado como relación molar NaOH/glicerol. En ese gráfico puede observarse que un aumento del pH disminuye la conversión de glicerol, obteniéndose los mejores resultados a pH=5. Se encontraron resultados muy diferentes en la literatura disponible. Por ejemplo, Varma y colaboradores (Hu, W., 2010) que estudiaron la misma reacción con un catalizador PtBi/C en un rango de pH de 2 a 11,5 obtuvieron la mejor conversión cuando utilizaron un pH básico. Previamente en 1995, Gallezot estudió la actividad catalítica de catalizadores de platino soportado sobre carbón a pH 6 y 11,48. Este autor encontró que el catalizador fue significativamente menos activo cuando se lo utilizaba en condiciones ácidas (Garcia R., 1995).

La oxidación de glicerol utilizando platino soportado sobre carbón en medio ácido también fue estudiada por Kimura, (Kimura, H. 1993) Liang, (Liang D., 2009) y Villa (Villa, A., 2007). Mientras Kimura informó sobre la escasa actividad para este catalizador, Liang informó una conversión del 50% y Villa incluso el 78%. De hecho, es difícil de evaluar claramente los resultados catalíticos, porque las condiciones de reacción son demasiado diferentes. Pero, lo que sí queda claro, que la conversión del glicerol usando catalizadores a base de platino, depende del pH del medio de reacción.

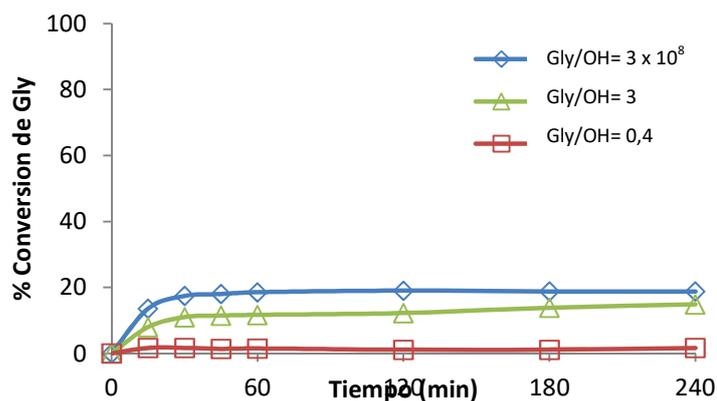


Figura 5.5. Influencia del pH en la reacción de oxidación del glicerol. Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pt= 6000. Temperatura de reacción 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm.

5.4.4. Influencia de la concentración del agente oxidante.

Otra variable que se estudió fue la cantidad de agente oxidante, H₂O₂, agregado al reactor para que se obtenga dentro del mismo una concentración de 2,5 v; 5,0 v o 10 volúmenes de O₂ activo. Un aumento de la conversión del glicerol pudo observarse desde un 10,0% hasta un 32,0% a medida que aumentó la cantidad de O₂ dentro del reactor tal como se observa en la **Figura 5.6**.

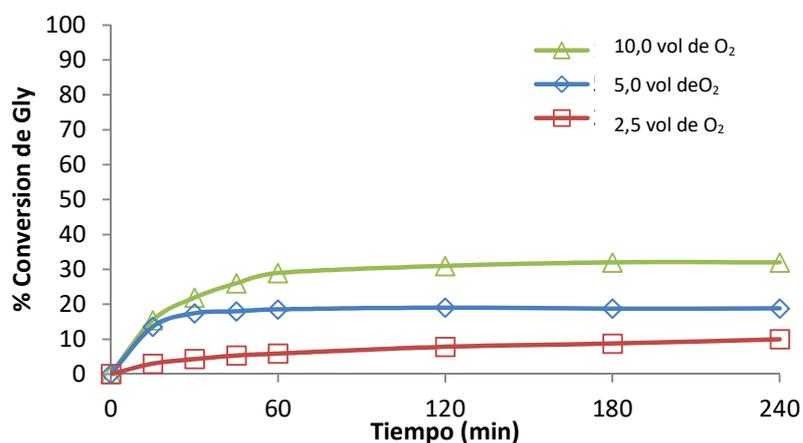
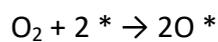
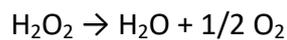


Figura 5.6. Influencia del agregado de H₂O₂. Condiciones de reacción= relaciones Gly/Pt= 6000, temperatura de reacción 60°C, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm.

La baja conversión de glicerol obtenida con la menor concentración H₂O₂ usada puede deberse a la insuficiente cantidad de O₂ disponible para la reacción de

oxidación. En cuanto a la forma de las curvas, es bien sabido que los catalizadores metálicos del grupo del platino tienen una marcada tendencia a ser envenenados por oxígeno, ya sea por simple bloqueo de los sitios de adsorción o por la migración de átomos de oxígeno adsorbidos en la red de Pt (Van Dam, H. E., 1990). El peróxido de hidrógeno libera oxígeno durante su descomposición, que bajo las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo la reacción de oxidación catalítica se adsorbe disociativamente sobre el Pt (Gangwal, V., 2005).



Donde: * es un sitio activo de adsorción. Sabiendo que la adsorción de oxígeno disminuye la actividad en la oxidación de glicerol de los catalizadores de la serie Pt, ya que se sabe que el oxígeno se adsorbe de forma disociativa sobre el Pt de forma reversible o irreversible (Faroppa, M. L., 2016) y (Van Dam, H. E., 1990), es por eso que se decidió llevar a cabo todas las reacciones de oxidación con un cantidad de H_2O_2 que libera 10v de O_2 .

5.5. Conclusiones parciales

Se emplearon criterios analíticos para identificar la existencia de limitaciones difusionales. Para ello, se comparó la velocidad de reacción con las velocidades máximas de transporte en las etapas físicas, mediante el cálculo de coeficientes de transferencia y difusividades. Los criterios basados en estas comparaciones demostraron la ausencia de limitaciones importantes de transporte de masa.

En base a los resultados de los criterios experimentales obtenidos en el presente capítulo, las condiciones seleccionadas para la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida sobre el catalizador Pt/C son:

- Temperatura: 60°C
- Relación molar Gly/metal: 4000
- pH de reacción: 5

- Agente oxidante: cantidad de H₂O₂ para obtener una concentración de 10v de O₂
- Cantidad de catalizador: 100 mg
- Siempre con agitación constante a 1300 rpm.

Con las condiciones experimentales arriba enumeradas, se realizaron todas las reacciones de oxidación de glicerol con los catalizadores de la serie de Pt analizados en la presente Tesis, cuyos resultados serán presentados con más detalle en los capítulos posteriores.

5.6. Referencias

Cheng, N.-S. (2008). Formula for the Viscosity of a Glycerol–Water Mixture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 3285–3288. doi:10.1021/ie071349z

de Lucas Martínez A., (2015). Transferencia de materia en tanques agitados: disolución de sólidos puros. Tesis Doctoral de Antonio de Lucas Martínez. Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Químicas. Madrid 2015.

Demirel, S., Lucas, M., Wärnå, J., Salmi, T., Murzin, D., & Claus, P. (2007). Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation. *Topics in Catalysis*, 44(1-2), 299–305. doi:10.1007/s11244-007-0303-y

Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Lennon D., Porta F., Prati L., Villa A., (2006) Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au , Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol. *Catal. Letters*. (108) 147–153. doi:10.1007/s10562-006-0036-8

Faroppa, M. L., Musci, J. J., Chiosso, M. E., Caggiano, C. G., Bideberripe, H. P., Fierro, J. L. G., Casella, M. L. (2016). Oxidation of glycerol with H₂O₂ on Pb-promoted Pd/Γ-Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1982–1990. doi:10.1016/s1872-2067(16)62531-7

Gallezot P., Richard R (1998). Selective Hydrogenation of α β-Unsaturated Aldehydes. *Catalysis Reviews - Science & Engineering*, 40 (1-2), 81-126. doi:10.1080/01614949808007106

Gangwal, V., Vanderschaaf, J., Kuster, B., & Schouten, J. (2005). Influence of pH on noble metal catalysed alcohol oxidation: reaction kinetics and modelling. *Journal of Catalysis*, 229(2), 389–403. doi:10.1016/j.jcat.2004.11.021

Garcia, R., Besson, M., & Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General*, 127(1-2), 165–176. doi:10.1016/0926-860x(95)00048-8

Gil, S., Marchena, M., Fernández, C. M., Sánchez-Silva, L., Romero, A., & Valverde, J. L. (2013). Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Applied Catalysis A: General*, 450, 189–203. doi:10.1016/j.apcata.2012.10.024

Hu, W., Knight, D., Lowry, B., & Varma, A. (2010). Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt–Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10876–10882. doi:10.1021/ie1005096

Kimura, H. (1993). Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 105(2), 147–158. doi:10.1016/0926-860x(93)80245-l

Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Hou, Z., & Zheng, X. (2009). Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. *Catalysis Communications*, 10(12), 1586–1590. doi:10.1016/j.catcom.2009.04.023

Meille V., Pestre N., Fongarland P., de Bellefon C. (2004). Gas/Liquid Mass Transfer in Small Laboratory Batch Reactors: Comparison of Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (4), pp. 924-927. ISSN 0888-5885

Neri, G., Bonaccorsi, L., & Galvagno, S. (1997). Kinetic Analysis of Cinnamaldehyde Hydrogenation over Alumina-Supported Ruthenium Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(9), 3554–3562. doi:10.1021/ie9607457

Singh, S., & Bhatia, D. (2019). Diffusion–reaction phenomenon for negative-order reactions in flow reactors. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 458–469. doi:10.1016/j.cherd.2019.05.020

Van Dam, H. E., Wisse, L. J., & Van Bekkum, H. (1990). Platinum/carbon oxidation catalysts. *Applied Catalysis*, 61(1), 187–197. doi:10.1016/s0166-9834(00)82143-0

Villa, A., Campione, C., & Prati, L. (2007). Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. *Catalysis Letters*, 115(3-4), 133–136. doi:10.1007/s10562-007-9077-x

Volk, A., & Kähler, C. J. (2018). Density model for aqueous glycerol solutions. *Experiments in Fluids*, 59 (5). doi:10.1007/s00348-018-2527-y

Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264–270. doi:10.1002/aic.690010222

Prati L., Porta F., (2004). Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. *Journal of Catalysis*, 224(2), 397–403. doi:10.1016/j.jcat.2004.03.009

Ramachandran P. y Chaudhari R. (1983). Three phase catalytic reactors. New York: Gordon and Breach Science., 200-251.

Worz, N., Brandner, A., & Claus, P. (2009). Platinum–Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 1164–1172. doi:10.1021/jp909412h

CAPITULO 6

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE PLATINO

RESUMEN DEL CAPITULO

En el presente capítulo se exponen los resultados de la oxidación de glicerol en fase líquida con catalizadores monometálicos de platino soportados en carbón y alúmina. A su vez, se expondrán los resultados obtenidos al realizar la misma reacción de oxidación con los catalizadores bimetálicos, utilizando los siguientes promotores: Bi, Cu, Pb o Sn que fueron depositados sobre los catalizadores monometálicos mencionados. Se informarán las conversiones y selectividades obtenidas en todos los casos.

En la primera parte del presente capítulo se mostrarán los resultados de los catalizadores Pt/C modificado por bismuto en tres relaciones atómicas de Bi/Pt de 0,25, 0,50 y 1,00. Luego, se presentarán los resultados obtenidos con el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃ y de los bimetálicos PtBi_x/ γ Al₂O₃ en las mismas relaciones atómicas que con el soporte carbón. También, se expondrán los resultados de conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores bimetálicos PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃ cuyas relaciones atómicas de Promotor/Pt es de 0,50 en todos los casos para así poder comparar el comportamiento de los diferentes promotores.

Por último, se analizarán los resultados de la conversión y selectividad de los catalizadores Sn/Pt en dos relaciones atómicas 0,40 y 0,80 sobre carbón que fueron preparados mediante reacciones superficiales controladas, usando las técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), tal como fue descripto en el capítulo 4.

6.1. Reacción de oxidación del glicerol.

6.1.1. Catalizadores Pt/carbón y PtBi_x/C con diferentes relaciones atómicas.

Los catalizadores utilizados para la reacción de oxidación de glicerol fueron preparados y caracterizados como se mencionó anteriormente en la presente Tesis. Con el catalizador monometálico Pt/C, y los bimetálicos PtBi_{0.25}/C, PtBi_{0.50}/C y PtBi_{1.00}/C que es la nomenclatura correspondiente a relaciones atómicas Bi/Pt de 0,25, 0,50 y 1,00 respectivamente, se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol según se explicó en el capítulo 3 en el apartado “3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol.”, donde se describe el instrumental, aparatos y equipos utilizados. Además, allí se explica cómo se realizaron los cálculos para hallar la conversión y las selectividades que se informarán en el presente capítulo.

Tomando los resultados obtenidos en el capítulo 5, donde se estudiaron las mejores condiciones de reacción para el catalizador Pt/Carbón, los ensayos para todos los catalizadores fueron realizados en las siguientes condiciones de reacción:

- 60°C de temperatura,
- Relación molar Gly/Pt de 4000,
- pH inicial de 5,
- Cantidad de H₂O₂ para obtener una concentración de 10v de O₂,
- 100 mg de catalizador,
- agitación constante a 1300 rpm.

En la **Figura 6.1** se compara la evolución de la oxidación del glicerol con los catalizadores Pt/C, PtBi_{0.25}/C, PtBi_{0.5}/C y PtBi_{1.00}/C. La máxima conversión observada para el glicerol luego de 4 h de reacción aumenta a medida que aumenta el contenido de bismuto de 0 a 0,50, medida como relación atómica Bi/Pt, luego disminuyó con un aumento del contenido del promotor.

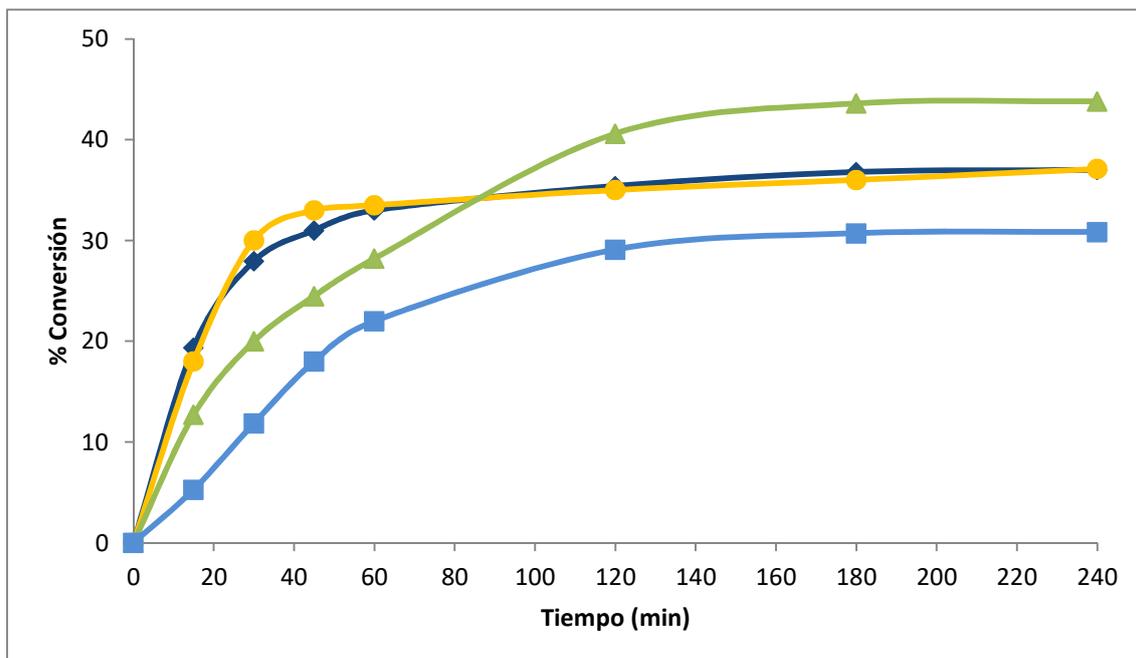


Figura 6.1. Curva de conversión de los catalizadores: \blacklozenge 1Pt/C; \bullet PtBi_{0.25}/C; \blacktriangle PtBi_{0.50}/C y \blacksquare PtBi_{1.00}/C. [Gly/Pt= 4000, temperatura 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, agitación 1300 rpm].

Así puede verse que, ambos catalizadores Pt/C y PtBi_{0.25}/C alcanzaron una conversión de glicerol de 37%, con el catalizador PtBi_{0.50}/C se obtuvo un valor del 43% y con el catalizador PtBi_{1.00}/C se alcanzó un 30% de conversión. La variación en la conversión en función del contenido de Bi puede deberse a la modificación de la estructura de Pt por Bi: cuando la cantidad de Bi agregada es demasiado baja, la superficie es similar, así como su comportamiento catalítico. Los resultados encontrados por XPS demostraron un porcentaje atómico de Pt superficial bastante cercanos cuando se comparan el catalizador Pt/C con el catalizador PtBi_{0.25}/C (0,54 y 0,34 respectivamente ver **Tabla 4.8.**). Para el mayor contenido de Bi estudiado, se observa pérdida de actividad, lo cual podría deberse a un bloqueo de los sitios activos, por parte del bismuto. Este exceso de Bi, puede romper los aglomerados de Pt, haciendo que disminuya el tamaño de partícula, lo cual es observado por TEM. Esta ruptura de aglomerados de Pt puede producir la liberación de Pt que dirige la oxidación a C1 nuevamente como puede observarse en la **Tabla 6.1.** donde se presentan las selectividades de los catalizadores. El catalizador PtBi_{0.50}/C parece tener

una relación Bi/Pt másica óptima y una relación Bi/Pt superficial mucho mas alta que el resto de los catalizadores tal como se observa en la **Tabla 4.8**.

Tabla 6.1. Conversión y selectividades de los catalizadores Pt/C, PtBi_{0.25}/C, PtBi_{0.5}/C y PtBi_{1.00}/C.

Catalizador	v_{Gly}^0 ^a (mmoles Gly/seg. g Pt)	TOF ^b (s ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Selectividad ^d				
				DHA	GlyAc	TA	GlyHD	Otros
1%Pt/C	4,76	13,0	37	26,0	57,1	1,7	0,3	14,9
PtBi _{0.25} /C	4,10	10,4	37	29,1	61,2	1,3	-	8,4
PtBi _{0.50} /C	3,00	3,7	43	84,5	10,8	4,5	-	0,2
PtBi _{1.00} /C	1,03	1,3	30	30,2	60,6	2,2	-	7,0

^a v_{Gly}^0 velocidad de reacción inicial calculada al 10% de conversión.

^b TOF: *turnover frequency*: v_{Gly}^0 /Dispersión.

^c máxima conversión alcanzada a 4 horas de reacción.

^d selectividad hallada a 4 horas de reacción.

La selectividad para uno de los productos deseados, en este caso para la DHA mostró variaciones significativas en función de la concentración de Bi agregado. Después de 4 h de reacción, el catalizador PtBi_{0.50}/C dio una selectividad de 84,5% a DHA, mientras que los otros catalizadores solo alcanzaron un 30% de DHA. Por el contrario, el catalizador PtBi_{0.50}/C fue el menos selectivo para ácido glicérico mientras que los catalizadores Pt/C, PtBi_{0.25}/C y PtBi_{1.00}/C dieron 57,1%, 61,2% y 60,6% de selectividad a este producto, respectivamente. Teniendo en cuenta las vías de reacción representadas en el **Esquema 2.1**, se puede indicar que la DHA se forma a través de la oxidación del grupo OH secundario de glicerol, mientras que tanto ácido glicérico como ácido tartrónico (TA) se forman a través de la oxidación consecutiva de gliceraldehído (GLyHD). Por lo tanto, a partir de los datos de la **Tabla 6.1**, se puede concluir que cuando el Bi se deposita sobre el Pt en la relación Bi/Pt de 0,50, los sitios de Pt donde se produce la adsorción y activación de los grupos OH primarios, están bloqueados y, por lo tanto, se obtiene preferentemente DHA. Estos hallazgos están de acuerdo con lo que se informa en la literatura, generalmente denominado "efecto de quelación del Bi" (Kwon, Y., 2012).

Walgode y colaboradores (Walgode P. M., 2020) informaron en un reciente trabajo que el Bi funciona como un bloqueador de sitios activos del Pt, formando nuevos sitios activos Pt-Bi responsables para mejorar la selectividad de DHA por efectos esencialmente geométricos. La presencia de Bi controla la orientación del glicerol, favoreciendo la ruta de oxidación del grupo hidroxilo secundario probablemente por efecto de quelación y estableciendo complejos superficiales entre el glicerol, un átomo de Pt superficial y un Bi vecino cargado positivamente. Esto concuerda con los análisis de XPS realizado a los catalizadores estudiados en esta Tesis donde se encontró Pt^0 en todos los catalizadores, siendo que el catalizador $PtBi_{0.50}/C$ es el que exhibe mayor contenido superficial de platino y de bismuto. El Bi se encuentra en todos los catalizadores como Bi^{3+} .

Según Worz y colaboradores (Worz, N., 2009) existen dos sitios activos en los catalizadores de Pt-Bi soportado sobre carbón para la reacción de oxidación de glicerol, uno direcciona mayoritariamente hacia gliceraldehído (GLA), como puede verse en la **Figura 6.2.** y otro hacia DHA.

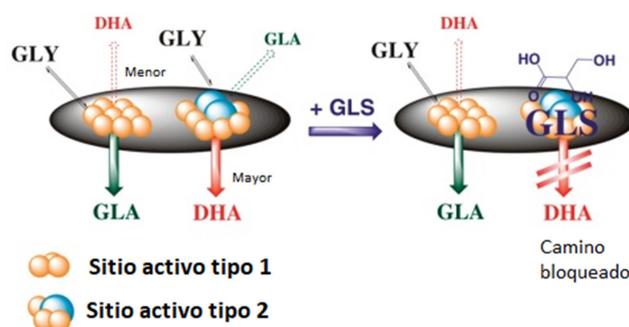


Figura 6.2. Mecanismo propuesto para la desactivación por ácido glicérico (GLS) (Worz, N., 2009).

Cuando aumenta la concentración de ácido glicérico entre los productos de reacción pudieron observar pérdida en la conversión del catalizador y una disminución de la selectividad hacia DHA, con lo cual los autores sugieren que el ácido glicérico formado bloquea el sitio activo que direcciona a DHA. Esto es lo que se observó con el catalizador $PtBi_{0.50}/C$, que al no formarse prácticamente ácido glicérico obtuvo una mayor conversión y alta selectividad a DHA.

Observando la **Figura 6.1** otra diferencia aparece entre el catalizador PtBi_{0.50}/C y los otros sistemas. Tanto los catalizadores monometálicos como el bimetálico PtBi_{0.25}/C tienen una alta velocidad de reacción inicial: 4,76 mmol_{Gly}s⁻¹ g_{Pt}⁻¹ y 4,10 mmol_{Gly}s⁻¹ g_{Pt}⁻¹ para Pt/C y PtBi_{0.25}/C, respectivamente, pero ellos sufren también una rápida desactivación. Con respecto al catalizador PtBi_{1.00}/C, tiene una velocidad de reacción inicial mucho menor, 1,30 mmol_{Gly}s⁻¹ g_{Pt}⁻¹, presenta la conversión más baja y también se desactiva con el tiempo. El catalizador PtBi_{0.50}/C exhibe un valor de reacción inicial intermedio, 3,00 mmol_{Gly}s⁻¹ g_{Pt}⁻¹, y la curva de conversión versus tiempo solo presenta un cierto aplanamiento después de un tiempo de reacción de 120 minutos. Con respecto al valor de TOF “*turnover frequency*” hallado para el catalizador PtBi_{0.50}/C no es elevado precisamente por su moderado valor de reacción inicial a pesar de poseer un valor de dispersión del metal elevado, de 80,8% observado por TEM.

Los resultados obtenidos permiten decir que la relación Bi/Pt tiene una gran importancia tanto en términos de la conversión alcanzada como de la selectividad a DHA. Así, el catalizador PtBi_{0.50}/C mostró una selectividad a DHA de 84,5% con una conversión de 43%. Es evidente a partir de la caracterización de este catalizador que esta relación óptima Bi/Pt corresponde a una estructura superficial particular que permite obtener el mejor ‘efecto quelante’ del Bi sobre el Pt para así poder formar un quelato en el sitio activo del catalizador que mejor direcciona a DHA.

6.1.1.1. Conclusiones parciales

Con base en estos resultados, se concluyó que:

- 1- Los sitios Pt de alta energía favorecieron la adsorción y activación de grupos hidroxilos primarios.
- 2- El Bi³⁺ soluble ocupa los sitios activos superficiales de Pt.
- 3- La selectividad pudo cambiar por el bloqueo de los sitios activos de alta energía del Pt, donde es adsorbido y activado el grupo oxidrilo secundario del glicerol para obtener preferentemente DHA.
- 4- Los sitios Bi-Pt formados en la superficie de las nanopartículas de Pt aumentaron la oxidación selectiva de glicerol a DHA a través del efecto de bloqueo geométrico.

6.1.2. Catalizadores Pt/Al₂O₃ y PtBi_x/Al₂O₃ en diferentes relaciones atómicas.

Los catalizadores utilizados para la reacción de oxidación de glicerol fueron preparados y caracterizados como se mencionó anteriormente en la presente Tesis. Con el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃, y los bimetálicos PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃ que es la nomenclatura correspondiente a relaciones atómicas Bi/Pt de 0,25, 0,50 y 1,00 respectivamente, se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol según se explicó en el capítulo 3 en el apartado “3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol.”, donde se describe el instrumental, aparatos y equipos utilizados en la presente Tesis. Además, allí se explican cómo se realizaron los cálculos para hallar la conversión y las selectividades que informaré en el presente capítulo.

Tomando los resultados obtenidos en el capítulo 5, donde se estudiaron las mejores condiciones de reacción para el catalizador Pt/Carbón, los ensayos para todos los catalizadores fueron realizados en las siguientes condiciones de reacción: 60°C de temperatura, relación molar Gly/Pt de 4000, pH de 5, con una cantidad de H₂O₂ para obtener una concentración de 10v de O₂, 100 mg de catalizador y agitación constante a 1300 rpm. En la **Figura 6.3.** se compara la evolución de la oxidación del glicerol con los catalizadores Pt/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃.

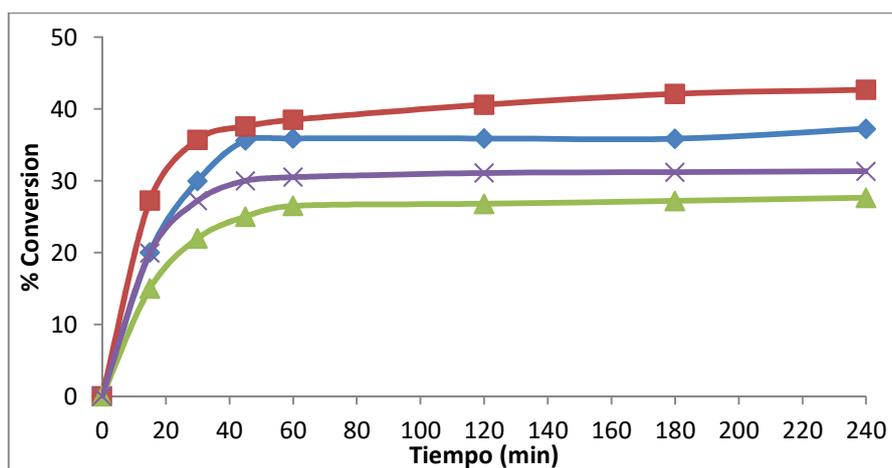


Figura 6.3.: Curva de conversión de los catalizadores: $\text{Pt}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PtBi}_{0.25}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PtBi}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{PtBi}_{1.00}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [Glicerol/Pt= 4000, temperatura 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm].

En las condiciones indicadas, las máximas conversiones observadas a 4 h de reacción fueron de 37% para el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃, 42,7% para el catalizador PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, 27% para el catalizador PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ y 31,1% para el catalizador PtBi_{1.00}/ γ Al₂O₃. Este comportamiento difiere del observado con el soporte Carbón. Con el soporte carbón la mayor conversión fue la observada con la relación atómica Bi/Pt=0,50 en cambio con alúmina la mayor conversión fue observada con la relación atómica Bi/Pt=0,25. Evidentemente, existe una interacción diferente entre el Pt y el Bi que puede estar influenciada por el soporte. Por los resultados obtenidos de XPS, se desprende que todos los catalizadores presentan Pt⁰ y el bismuto se encuentra de la forma oxidada Bi₂O₃. Una diferencia notable fue el tamaño de partículas metálicas medidas por TEM, al agregar bismuto en los catalizadores sobre carbón el tamaño de partícula metálica fue disminuyendo conforme aumentaba el contenido de bismuto. Este efecto no se observó cuando el soporte fue γ Al₂O₃, el tamaño fue aumentando a medida que aumentó el contenido de bismuto. Según Worz y colaboradores (Worz, N., 2009) los catalizadores pueden desactivarse por varios motivos, 1-oxidación excesiva de los compuestos metálicos, 2- pérdida del metal activo, 3- crecimiento de partículas y 4-envenenamiento del sitio activo por productos de reacción. La incorporación de Bi sobre el catalizador monometálico primeramente produjo un aumento en su conversión con el catalizador PtBi_{0.25}/ γ Al₂O₃, luego cuando se incorporó mayor contenido de Bi se observó una ligera disminución en la conversión de glicerol, explicada por la disminución de la superficie de Pt por la cobertura parcial con una capa de Bi (Walgode P., 2020) y también por el aumento del tamaño de partículas metálicas observado por TEM.

Con respecto a las selectividades encontradas, según se muestran en la **Tabla 6.2.** pudo observarse una diferencia en cuanto a los productos obtenidos.

Tabla 6.2. Conversión y selectividades de los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, PtBi_{0.25}/ γ -Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ -Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ -Al₂O₃.

Catalizador	v_{Gly}^0 ^a (mmoles Gly/seg. g Pt)	TOF ^b (s ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Selectividad ^d				
				DHA	GlyAc	TA	GlyCA	Otros
Pt/Al ₂ O ₃	4,76	6,9	37,2	33,0	55,2	0,6	-	11,2
PtBi _{0.25} /Al ₂ O ₃	6,29	8,2	42,7	45,7	33,5	2,1	-	18,7
PtBi _{0.50} /Al ₂ O ₃	3,51	5,1	27,6	75,7	13,4	10,5	-	0,4
PtBi _{1.00} /Al ₂ O ₃	4,83	8,0	31,1	22,2	65,1	12,0	-	0,7

^a v_{Gly}^0 velocidad de reacción inicial calculada al 10% de conversión.

^b TOF: *turnover frequency*: v_{Gly}^0 /Dispersión.

^c máxima conversión alcanzada a 4 horas de reacción.

^d selectividad hallada a 4 horas de reacción.

La selectividad para la DHA mostró variaciones significativas en función de la concentración de Bi agregado. Después de 4 h de reacción, el catalizador PtBi_{0.50}/ γ -Al₂O₃ dio una selectividad de 75,7% a DHA, mientras que los otros catalizadores alcanzaron un 30% de DHA para el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃, un 45% para PtBi_{0.25}/ γ -Al₂O₃, y un 20% para PtBi_{1.00}/ γ -Al₂O₃. El catalizador PtBi_{0.50}/ γ -Al₂O₃ fue el menos selectivo para ácido glicérico con un 13% de selectividad, mientras que los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, PtBi_{0.25}/ γ -Al₂O₃ y PtBi_{1.00}/ γ -Al₂O₃ dieron 55%, 33% y 65% de selectividad a este producto, respectivamente.

6.1.2.1. Conclusiones parciales

Tanto para el catalizador PtBi_{0.50}/C como para el catalizador PtBi_{0.50}/ γ -Al₂O₃ se obtuvieron las mayor selectividades hacia DHA, uno de los principales productos de reacción buscados en la reacción de oxidación de glicerol. Si bien las conversiones no fueron similares, para PtBi_{0.50}/C se obtuvo un 43% para PtBi_{0.50}/ γ -Al₂O₃ se obtuvo un 27,6% puede concluirse que la relación Bi/Pt= 0,50 es la que realiza el "efecto quelante" del Bi sobre el Pt que hace que la oxidación se vea direccionada hacia dicho producto.

Basándonos en los resultados obtenidos, podemos concluir que:

- 1- Los sitios de Pt de alta energía favorecen la adsorción y activación de grupos hidroxilos primarios.
- 2- De entre las relaciones estudiadas de Bi/Pt se obtuvo una que dio preferentemente DHA independientemente del soporte utilizado que fue de 0,50.
- 3- Los sitios Bi-Pt formados en la superficie del catalizador actúan a través de un efecto de bloqueo geométrico, donde se forma un quelato entre el glicerol, el Pt⁰ sobre el soporte y el Bi³⁺.
- 4- El bismuto actúa previniendo la sobreoxidación del Pt.
- 5- El bismuto actúa impidiendo el direccionamiento de la oxidación del grupo oxidrilo primario.

6.1.3. Catalizadores Pt/ γ Al₂O₃ y PtM_{0.50}/ γ Al₂O₃ (M= Bi, Cu y Pb).

Los catalizadores utilizados para la reacción de oxidación de glicerol fueron preparados y caracterizados como se mencionó anteriormente en la presente Tesis. Con el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃, y los bimetálicos PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃ cuyas relaciones atómicas Promotor/Pt es de 0.50 para los tres, se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol según se explicó en el capítulo 3 en el apartado “3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol.”, donde se describe el instrumental, aparatos y equipos utilizados en la presente Tesis. Además, allí se explican cómo se realizaron los cálculos de conversión y selectividad que informaré en el presente capítulo.

Una vez analizados los resultados obtenidos para los catalizadores de diferentes relaciones atómicas de Bi/Pt en soporte carbón y alúmina que fueron explicados en la primera parte del presente capítulo, es que se decidió probar la relación atómica Promotor/Pt de 0,50 para estos catalizadores, ya que en esta relación atómica se obtuvo mejor selectividad hacia DHA.

Tomando los resultados obtenidos en el capítulo 5, donde se estudiaron las mejores condiciones de reacción para el catalizador Pt/Carbón, los ensayos para todos los catalizadores fueron realizados en las siguientes condiciones de reacción: 60°C de

temperatura, relación molar Gly/Pt de 4000, pH de 5, con una cantidad de H₂O₂ para obtener una concentración de 10v de O₂, 100 mg de catalizador y agitación constante a 1300 rpm. En la **Figura 6.5.** se compara la evolución de la oxidación del glicerol con los catalizadores Pt/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃

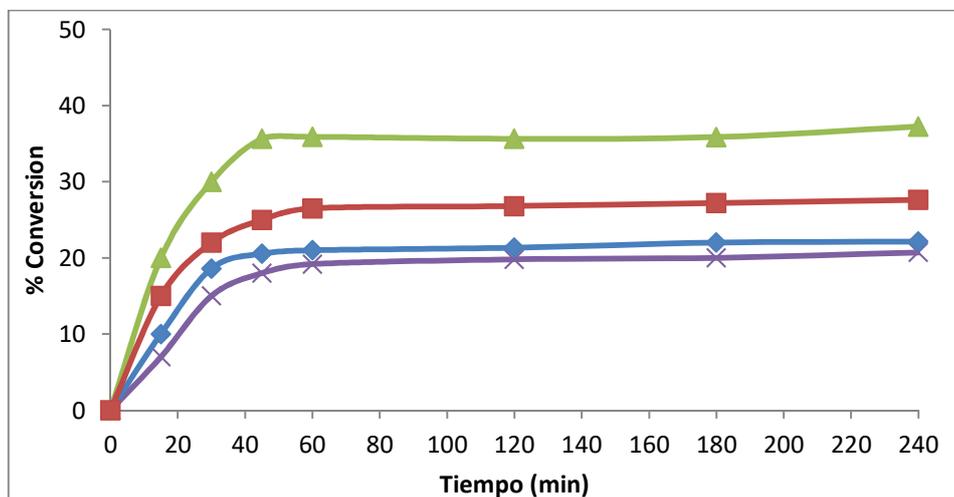


Figura 6.5.: Curva de conversión de los catalizadores: \blacktriangle Pt/ γ Al₂O₃, \blacksquare PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, \times PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y \blacklozenge PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃ [Glicerol/Pt= 4000, temperatura 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm].

En las condiciones indicadas, las máximas conversiones observadas a 4 h de reacción fueron de 37% para el catalizador monometálico Pt/Al₂O₃, 27% para el catalizador PtBi_{0.50}/Al₂O₃ y para los catalizadores PtCu_{0.50}/Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/Al₂O₃ se alcanzó un 20% de conversión. Esta disminución de la actividad al agregar un segundo metal a un catalizador de Pt suele observarse cuando se forman soluciones sólidas con un contenido del segundo elemento superior al 25% (PtCu) y aleaciones con ciertas estructuras cristalinas (PtPb). De los tres promotores, el Bi fue el que presentó mayor TOF “*turnover frequency*” es decir es el catalizador que mayor número de conversiones de glicerol produce por segundo, dando de esta manera una explicación de porqué fue el catalizador que obtuvo mayor conversión de los tres bimetálicos.

Con respecto a las selectividades encontradas, según se muestran en la **Tabla 6.3.** puede observarse diferencias en cuanto a los productos obtenidos.

Tabla 6.3. Conversión y selectividades de los catalizadores Pt/ γ Al₂O₃, PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃, PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃.

Catalizador	v_{Gly}^0 ^a (mmoles Gly/seg. g Pt)	TOF ^b (s ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Selectividad ^d				
				DHA	GlyAc	TA	GlyCA	Otros
Pt/Al ₂ O ₃	4,76	6,9	37,2	33,0	55,2	0,6	-	11,2
PtCu _{0.50} /Al ₂ O ₃	1,62	2,3	20,7	19,8	71,0	-	8,5	0,7
PtBi _{0.50} /Al ₂ O ₃	3,51	6,5	27,6	75,7	13,4	10,5	-	0,4
PtPb _{0.50} /Al ₂ O ₃	2,22	4,9	22,1	7,5	86,6	-	-	5,9

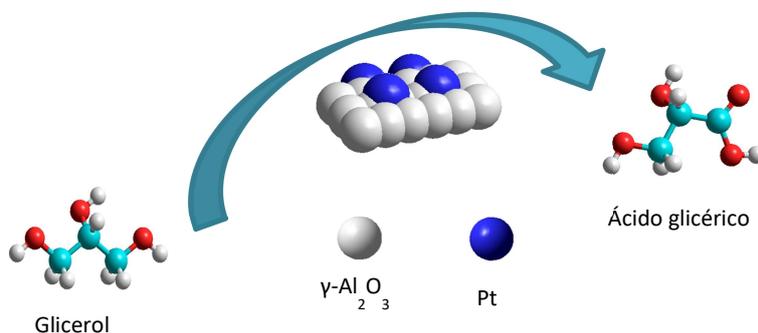
^a v_{Gly}^0 velocidad de reacción inicial calculada al 10% de conversión.

^b TOF: *turnover frequency*: v_{Gly}^0 /Dispersión.

^c máxima conversión alcanzada a 4 horas de reacción.

^d selectividad hallada a 4 horas de reacción.

A 4 h de reacción el catalizador PtBi_{0.50}/Al₂O₃ dio una selectividad de 75,7% a DHA, mientras que los catalizadores PtCu_{0.50}/Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/Al₂O₃ generaron preferentemente ácido glicérico con un 71% y 86,6% de selectividad, respectivamente. El catalizador monometálico por su parte, dio una selectividad de 55% a ácido glicérico, tal como puede observarse en el **Esquema 6.1**. Resulta evidente que los tres promotores seleccionados tienen una marcada influencia sobre la selectividad en la oxidación del glicerol, sin embargo, mientras que con Cu y Pb aumenta la selectividad a ácido glicérico, el agregado de Bi conduce a un aumento en la producción de DHA.



Esquema 6.1. Esquema de oxidación de glicerol a ácido glicérico por el catalizador monometálico Pt/ γ Al₂O₃.

Con respecto al efecto del Cu, se puede ver que presenta una baja actividad y una importante selectividad a ácido glicérico, esto puede relacionarse con la presencia de especies Cu^{+2} , tal como se desprende del pico a temperaturas entre 400-450°C que puede verse en el capítulo 4 en el apartado “4.3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)”. Esto coincide por lo informado por Ding y sus colaboradores (Zhang, C., 2016) que estudiaron la reacción de oxidación del glicerol con catalizadores de Pt modificados por Cu sobre carbón activado. Los catalizadores que comprobaron la presencia de Cu^+ y Cu^0 favorecen la conversión de glicerol y la producción de ácido láctico, mientras que los catalizadores que presentaron Cu^{2+} formando grandes partículas de CuO facilitan la formación de ácido glicérico.

También a partir de los TPRs informados se observa la presencia de especies Pt-Cu en íntimo contacto, las cuales permitirían que la reacción proceda más eficientemente hacia la reducción del grupo oxhidrilo primario, de acuerdo al mecanismo de Stamenkovic (Stamenkovic, V. R., 2007). Stamenkovic y colaboradores estudiaron celdas de combustible para propulsar coches eléctricos con hidrógeno utilizando platino como metal precioso en los electrodos. El platino tiene la capacidad en el electrodo negativo, o ánodo, de dividir las moléculas de hidrógeno (H_2) en dos protones (2H^+) y dos electrones. (2e^-). Luego, los electrones pasan a través de un cable y alimentan el automóvil. Al final de su recorrido, terminan en el cátodo y pasan a las moléculas de oxígeno, rompiéndolas en átomos de oxígeno cargados negativamente. Estos oxígenos luego se emparejan con los protones del ánodo para crear moléculas de agua. Algunos átomos de oxígeno cargados negativamente reaccionan con los protones para crear moléculas de hidróxido (OH^-) y probablemente también otros óxidos. Estos óxidos tienen afinidad por los átomos de platino. Se unen a la superficie del cátodo, donde normalmente bloquean el acceso de hasta el 45 % de los átomos de platino. Peor aún, los óxidos tiran de los átomos de platino y eventualmente sacan muchos de ellos de la superficie, reduciendo drásticamente la capacidad catalítica del cátodo. Para solucionar esto, los investigadores crearon varias aleaciones de platino y níquel formando diferentes redes cristalinas con distintos arreglos atómicos. Descubrieron que la disposición de átomos más apretada, conocida como superficie 111, superaba a todas las demás. El material consistió en una capa

uniforme de átomos de platino encima de una capa con un 50 % de átomos de níquel. Todas las capas debajo de eso tenían esencialmente una composición constante de tres partes de platino por una parte de níquel, según puede observarse en la **Figura 6.4**.

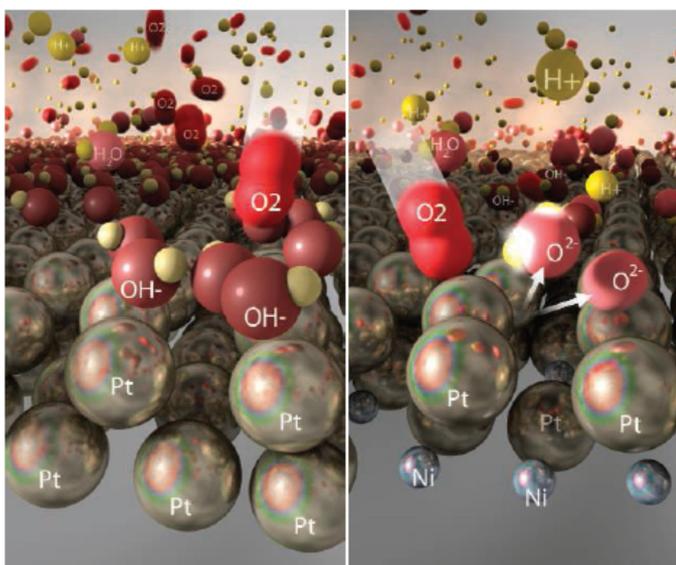


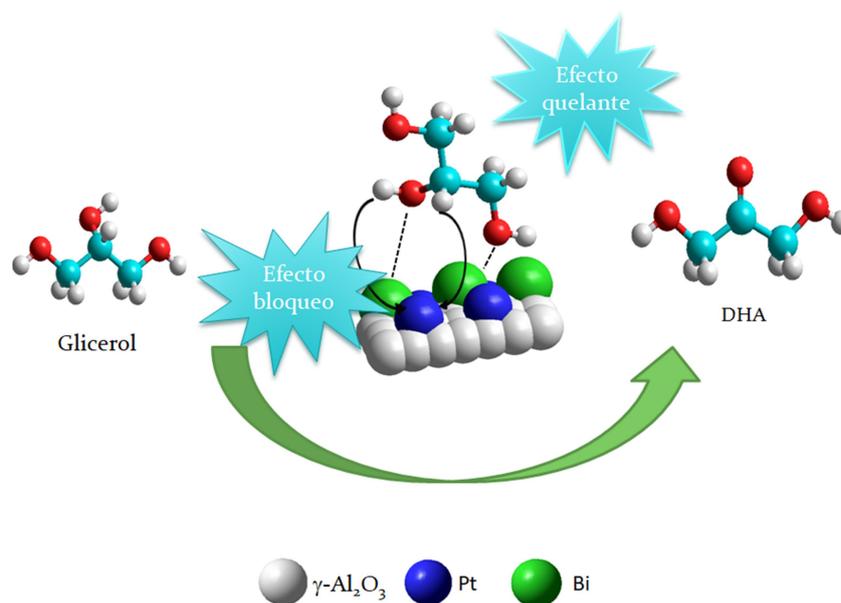
Figura 6.4. Los electrodos de platino (izquierda) toman los hidróxidos (OH^-) con fuerza, evitando que el oxígeno (O_2) acceda al catalizador. Al agregar níquel (derecha) se acelera la reacción deseada de división del oxígeno (Stamenkovic, V. R., 2007).

Stamenkovic concluye que el arreglo 111 reduce la interacción electrónica entre los átomos de platino en la superficie y los óxidos que buscan unirse a ellos. El resultado es que muchos menos óxidos se unen a la superficie del platino, dejando esos sitios abiertos para llevar a cabo reacciones de división de O_2 .

De acuerdo con el este trabajo, podríamos inferir que la aleación formada entre el platino y el cobre en los catalizadores favorecen para que la reacción proceda hacia la oxidación del oxhidrilo primario obteniendo ácido glicérico preferentemente.

La introducción del promotor Pb también contribuye a la generación selectiva de ácido glicérico, muy probablemente debido a que este metal no puede promover la consecuente oxidación del ácido glicérico (GlyAc) ni la ruptura de enlaces C-C para dar ácido glicólico (GlyCA), como sí sucede en alguna medida con el Cu.

El rol del promotor Bi sobre catalizadores de Pt o Pd para la oxidación de alcoholes está todavía en debate. Los resultados alcanzados en la presente Tesis en cuanto a la gran mejora en la selectividad hacia DHA se asignan a un bloqueo por parte del Bi de los sitios de alta energía del Pt superficial en los cuales tienen lugar preferencialmente la adsorción y activación de los grupos oxhidrilo primarios del glicerol. Debido a este bloqueo geométrico, se forman nuevos sitios Pt-Bi en los cuales la selectividad a DHA es incentivada por la aparición de un efecto quelante del catalizador PtBi con el oxhidrilo secundario del glicerol. Este efecto quelante, que puede verse representado en el **Esquema 6.2.**, aparece por la presencia de un par de electrones no compartidos en el Bi^{+3} que le permite formar complejos estables con ligandos que poseen átomos dadores duros como el oxígeno, así se forma un complejo entre el glicerol, el Pt^0 ubicado en el sitio activo del soporte y el Bi^{3+} para así obtener DHA. Este efecto no se da ni con Cu ni con Pb y podría deberse a una menor capacidad quelante de estos metales, al igual que lo que sucede al formar complejos con EDTA por ejemplo, donde los quelatos Bi-EDTA son más fuertes que los formados con Cu y Pb.



Esquema 6.2. 1 Representación del “Efecto bloqueo” y “Efecto quelante” del Catalizador $\text{PtBi}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.1.3.1. Conclusiones parciales

En esta parte del capítulo se estudiaron catalizadores de Pt modificado con los promotores Cu, Bi y Pb soportados sobre alúmina, los cuales fueron ensayados en la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida. Los tres promotores condujeron a la obtención de productos de alto valor agregado a partir de glicerol.

Por medio de análisis de reducción a temperatura programada, se determinó que en todos los casos una parte del metal promotor se encontraba en íntimo contacto con el Pt, en tanto otra porción se hallaba aislada sobre el soporte. El análisis TEM de estas muestras no presentó cambios significativos en el tamaño de partícula metálica, solo una muy pequeña variación, donde los catalizadores promovidos por cobre y plomo presentaron un pequeño aumento de tamaño de partícula metálica. Esto puede estar indicando una fuerte interacción entre ambos metales, platino-promotor, en coincidencia con los resultados de TPR.

La naturaleza del promotor tuvo gran influencia sobre el producto mayoritariamente obtenido, ya que mientras el catalizador $\text{PtBi}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ dio una selectividad de 75,7% a DHA, los catalizadores $\text{PtCu}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{PtPb}_{0.50}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ generaron preferentemente ácido glicérico con un 71% y 87% de selectividad, respectivamente.

Tal como se ha dicho en el presente capítulo el promotor Bi presenta un “efecto de bloqueo” y un “efecto quelante” sobre el sitio activo del Pt que hace que la selectividad sea dirigida hacia la oxidación del carbono secundario del glicerol en la relación $\text{Bi/Pt} = 0.50$. En cambio con el Cu se observó que la presencia de Cu^{2+} en el catalizador hizo que la oxidación sea dirigida hacia la oxidación del carbono primario, obteniéndose preferentemente ácido glicérico. Con respecto al Pb, se obtuvo preferentemente ácido glicérico igual que con el catalizador con Cu, pero en mayor proporción ya que la oxidación no continúa sino que queda en este producto.

6.1.4. Catalizadores Pt/carbón y PtSn_n/C en diferentes relaciones atómicas Sn/Pt.

En el capítulo 3 de la presente Tesis se ha mencionado que una de las estrategias empleadas para mejorar la actividad y selectividad de un sistema catalítico, consiste

en agregar un segundo metal. Como bien sabemos, el comportamiento catalítico de estos sistemas depende del tamaño de las partículas metálicas, la interacción entre ellas y con el soporte, otros componentes del catalizador, etc. A su vez, el segundo metal puede influenciar al primero a través de interacciones electrónicas o modificando la arquitectura del sitio activo (Basset, J. M., 2009).

La aplicación de técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre metales (QOMS/M) permite controlar las distintas etapas de preparación de los sistemas catalíticos, dando lugar a sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance. Según lo desarrollado en el capítulo 3, esta técnica consiste en la reacción entre un metal de transición, M (que es Pt en el presente trabajo), soportado en carbón y un compuesto organometálico $M'(C_4H_9)_4$ ($M' = Sn$ en el presente trabajo) en atmósfera de H_2 , donde deben ser tenidos en cuenta distintos aspectos operativos (temperatura, naturaleza del soporte, estado físico del compuesto organometálico y del precursor monometálico), ya que de ellos van a depender los productos de reacción (Ferretti, O.A., 1995).

En este capítulo, se expondrán los resultados de la oxidación del glicerol con los catalizadores PtSn soportados en carbón que han sido preparados y caracterizados como se mencionó anteriormente en la presente Tesis. Con el catalizador monometálico Pt/C, y los bimetálicos $PtSn_{0.40}/C$ y $PtSn_{0.80}/C$ que es la nomenclatura correspondiente a relaciones atómicas Sn/Pt de 0,40 y 0,80 respectivamente, se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol según se explicó en el capítulo 3 en el apartado “3.5. Ensayos de actividad catalítica de oxidación selectiva del glicerol.”, donde se describe el instrumental, aparatos y equipos utilizados en la presente Tesis. Además, allí se explican cómo se realizaron los cálculos para hallar la conversión y las selectividades que informaré en el presente capítulo.

Tomando los resultados obtenidos en el capítulo 5, donde se estudiaron las mejores condiciones de reacción para el catalizador Pt/Carbón, los ensayos para todos los catalizadores fueron realizados en las siguientes condiciones de reacción: 60°C de temperatura, relación molar Gly/Pt de 4000, pH de 5, con una cantidad de H_2O_2 para obtener una concentración de 10v de O_2 , 100 mg de catalizador y agitación constante

a 1300 rpm. En la **Figura 6.5.** se compara la evolución de la oxidación del glicerol con los catalizadores Pt/C, PtSn_{0.40}/C y PtSn_{0.80}/C.

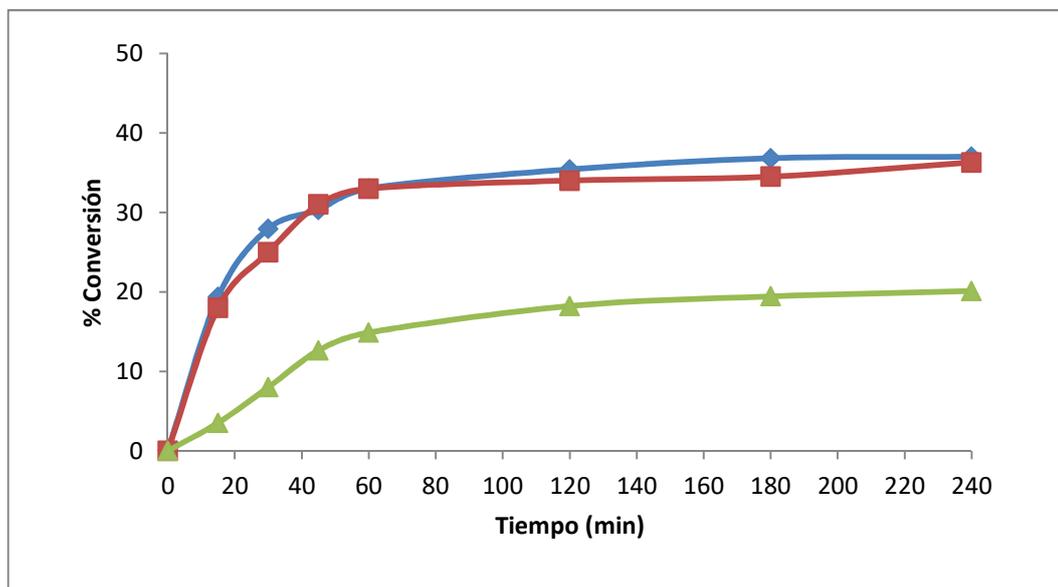


Figura 6.5. Curva de conversión de los catalizadores: ◆ Pt/C, ■ PtSn_{0.40}/C y ▲ PtSn_{0.80}/C [Glicerol/Pt= 4000, pH inicial de 5, temperatura 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 10 vol de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm].

En las condiciones indicadas, las máximas conversiones observadas a 4 h de reacción fueron de 37% para el catalizador monometálico Pt/C, 36,3% para el catalizador PtSn_{0.40}/C y para el catalizador PtSn_{0.80}/C se obtuvo un 20,1% de conversión. Con el agregado de Sn se mantuvo la conversión del catalizador monometálico para la relación Sn/Pt 0,40 pero con un agregado aún mayor de Sn se observó una caída de la conversión, probablemente por bloqueo de la superficie del Pt por parte del Sn. Si bien un mayor agregado de Sn genera una mayor cantidad de SnO superficial, el cual puede ayudar en la desprotonación del grupo hidroxilo, la presencia de esta especie genera el bloqueo de los sitios superficiales de Pt que son claves para la extracción de hidrógeno beta. Por lo tanto, un equilibrio entre las especies de Pt superficial y SnO es fundamental para una mayor actividad en la oxidación del glicerol (Dou, J., 2016).

Con respecto a las selectividades encontradas, en la **Tabla 6.4.** se puede observar una gran diferencia en la distribución de productos.

Tabla 6.4. Conversión y selectividades de los catalizadores Pt/C, PtSn_{0,40}/C y PtSn_{0,80}/C.

Catalizador	Conv. ^a (%)	Selectividad ^b				
		DHA	GlyAc	TA	GlyHD	Otros
Pt/C	37,0	26,0	57,1	1,7	0,3	14,9
PtSn _{0,40} /C	36,3	96,9	1,9	1,2	-	-
PtSn _{0,80} /C	20,1	92,3	5,2	2,1	-	0,4

^a máxima conversión alcanzada a 4 horas de reacción.

^b selectividad hallada a 4 horas de reacción.

El catalizador monometálico Pt/C mostró como principal producto obtenido el ácido glicérico y en menor porcentaje DHA y otros productos. El esquema de reacción que explica esta distribución de productos (**Esquema 2.1.**), involucra un primer paso de oxidación del hidroxilo primario del Gly para formar gliceraldehído (producto primario), que por posterior oxidación se transforma principalmente en GlyA y en menor medida en DHA. Luego, parte del ácido glicérico puede sufrir oxidación y escisión C-C para formar ácido glicólico y dióxido de carbono, como los productos secundarios (El Roz A., 2019). Por otra parte, para los sistemas bimetálicos, donde el Sn se deposita selectivamente sobre los sitios de Pt, se obtienen mejores resultados en la relación Sn/Pt 0,40. Este sistema mantiene la actividad del catalizador monometálico, pero logra una selectividad superior al 96% a DHA. Un posterior aumento en el contenido de Sn en la relación atómica Sn/Pt 0,80, si bien mantiene la selectividad a DHA resulta menos activo, probablemente por bloqueo de la superficie del Pt por parte del Sn.

Para los catalizadores de PtSn/C, las especies de SnO en la superficie de las nanopartículas de Pt podrían activar las moléculas de oxígeno. El átomo de oxígeno adsorbido en la superficie podría funcionar como una base débil para la extracción de protones alfa y formar un grupo hidroxilo en la superficie, que podría unirse a los átomos de H de la superficie para formar agua y liberarse de la superficie del

catalizador. Simultáneamente, Pt podría extraer el hidrógeno beta para producir dihidroxiacetona (Dou, J., 2016).

6.1.4.1. Conclusiones parciales

Se estudiaron catalizadores de Pt modificado con Sn soportados sobre carbón, los cuales fueron ensayados en la reacción de oxidación del glicerol en fase líquida. La adición de estaño mediante técnicas de la QOMS/M permite obtener un producto de alto valor agregado a partir de glicerol, la dihidroxiacetona.

El promotor Sn tiene una marcada tendencia a dirigir la oxidación del glicerol a DHA ya que ambos catalizadores obtuvieron más del 90% este producto. El catalizador bimetálico de menor relación atómica obtuvo una conversión similar al monometálicos alrededor del 37% y el catalizador con mayor contenido de estaño dio una menor conversión, de 20% lo cual puede deberse al que el exceso de Sn bloquea los sitios activos del Pt.

La gran actividad selectividad hace de estos catalizadores PtSn sobre carbón un candidato prometedor para futuras aplicaciones industriales.

6.2. Referencias

Basset J. M., Psaro R., Roberto D., Ugo R., (2009) *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim pag. 241

Dou, J., Zhang, B., Liu, H., Hong, J., Yin, S., Huang, Y., & Xu, R. (2016). Carbon supported Pt 9 Sn 1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 78–85. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.007

El Roz, A., Fongarland, P., Dumeignil, F., & Capron, M. (2019). Glycerol to Glyceraldehyde Oxidation Reaction Over Pt-Based Catalysts Under Base-Free Conditions. *Frontiers in Chemistry*, 7:156. doi:10.3389/fchem.2019.00156

Ferretti O.A., Casella M.L.; (1995) *Lat. Ame. Appl. Res.* (25) 125

Ning, X., Li, Y., Yu, H., Peng, F., Wang, H., & Yang, Y. (2016). Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *Journal of Catalysis*, 335, 95–104. doi:10.1016/j.jcat.2015.12.020

Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P., & Koper, M. T. M. (2012). Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. *ACS Catalysis*, 2(5), 759–764. doi:10.1021/cs200599g

Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., & Markovic, N. M. (2007). Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science*, 315(5811), 493–497. doi:10.1126/science.1135941

Walgode P., Faria R., Rodrigues A., (2020) A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: a sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone. *Catalysis Reviews* ISSN: 0161-4940 Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/lctr20> DOI: 10.1080/01614940.2020.1747253

Worz, N., Brandner, A., & Claus, P. (2009). Platinum–Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 1164–1172. doi:10.1021/jp909412h

Xiao, Y., Greeley, J., Varma, A., Zhao, Z.-J., & Xiao, G. (2016). An experimental and theoretical study of glycerol oxidation to 1,3-dihydroxyacetone over bimetallic Pt-Bi catalysts. *AIChE Journal*, 63(2), 705–715. doi:10.1002/aic.15418

Zhang, C., Wang, T., Liu, X., & Ding, Y. (2016). Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 91–97. doi:10.1016/j.molcata.2016.08.018

CAPITULO 7

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE PALADIO

RESUMEN DEL CAPITULO

En el presente capítulo se exponen los resultados de la oxidación de glicerol en fase líquida con catalizadores monometálicos de paladio modificado con plomo en diferentes relaciones atómicas y soportados sobre alúmina. Previo a la realización de las reacciones de oxidación del glicerol con catalizadores de Pd modificado con Pb soportados en alúmina, se estudiarán las mejores condiciones de reacción para ésta serie de catalizadores, para ello se utilizó el catalizador monometálico Pd soportado en alúmina.

7.1. Reacción de oxidación del glicerol.

Para la determinación de la actividad catalítica se realizaron reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida. Al igual que con el catalizador monometálico Pt/C, se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de vidrio de 250mL tal como se describe en el capítulo 3 de la presente Tesis en el apartado “3.5.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado”.

Para llevar adelante la realización de las diferentes condiciones de reacción de la oxidación del glicerol se utilizó el catalizador monometálico paladio soportado en alúmina preparado según se describe en el capítulo 4 en “4.1.3.- Preparación de catalizador Pd/ γ -Al₂O₃”.

Se realizaron experiencias en distintas condiciones, con el objetivo de evaluar la influencia de las variables de reacción sobre la conversión de glicerol.

Para ellos se evaluó:

- La relación molar glicerol/metal activo, la cual varió entre 3000 y 6000.
- El pH inicial de reacción, que estuvo comprendido entre 5 y 11.
- La temperatura de reacción, que osciló entre 30 y 60°C.
- La concentración de H₂O₂, que fue modificada para alcanzar volúmenes de O₂ activo dentro del reactor entre 2,5 a 10.

El seguimiento de la reacción fue realizado tomando muestras en diferentes intervalos y las mismas fueron analizadas mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC), según se encuentra explicado en el capítulo 3 de la presente Tesis en el apartado “3.5.2. Análisis cromatográfico de la muestra de reacción”.

A continuación se detallan los resultados de la actividad catalítica.

7.1.1. Efecto de la concentración del glicerol.

Para estudiar el efecto de la concentración del glicerol, se realizaron diferentes ensayos manteniendo la concentración de glicerol constante, y variando únicamente la cantidad inicial de catalizador. La concentración inicial de glicerol fue de 0,3M, la cual fue seleccionada teniendo en cuenta que esa concentración es la hallada en la literatura consultada, tal como fue descrito en el capítulo 6 de la tesis. La cantidad de catalizador agregado fue de 50 mg y 100 mg, que expresados como relación molar Gly/Pd corresponden a 6000 y 3000, respectivamente. Los resultados experimentales se muestran en la **Figura 7.1**. Puede observarse que se alcanza una mayor conversión cuando menor en la relación molar Gly/Pd.

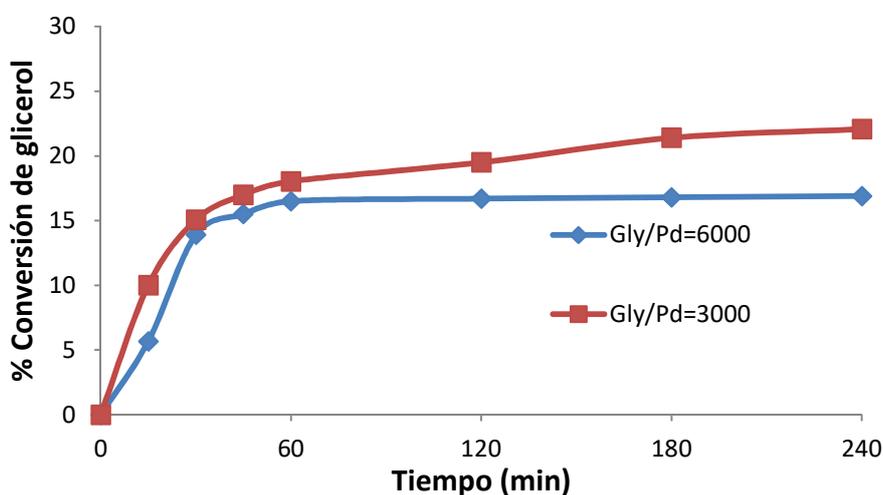


Figura 7.1. Influencia de la cantidad catalizador agregado. Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pd= 3000 y 6000. Concentración de Gly 0,30M. Cantidad de catalizador: 50 y 100 mg. Temperatura de reacción 60°C, H₂O₂ suficiente para obtener 2,5 vol de O₂, agitación constante a 1300 rpm.

En las condiciones indicadas, las máximas conversiones observadas a 4 h de reacción fueron del 16,9% para la relación Gly/Pd=6000 y 22,0% para la relación Gly/Pd=3000. Ambas curvas presentaron una velocidad inicial de reacción semejante, como puede observarse en la **Tabla 7.1**. aunque puede verse que la curva, con la relación Gly/Pd=6000, sufrió luego de 1 h de reacción desactivación, quizás pueda deberse que al aumentar la cantidad de glicerol, este se adsorba fuertemente a los sitios activos de catalizador, disminuyendo su conversión.

Tabla 7.1. Velocidad inicial de conversión de glicerol (v_{Gly}^0) y la máxima conversión alcanzada sobre el catalizador Pd/ γ Al₂O₃ para las diferentes concentraciones iniciales de glicerol.

Relación Gly/Pd	% Conversión ^a	v_{Gly}^0 (mmoles Gly/seg. g Pd) ^b
3000	22,0	4,1
6000	16,9	4,5

^a máxima conversión alcanzada a 4 horas de reacción.

^b v_{Gly}^0 velocidad de reacción inicial calculada al 10% de conversión.

Las velocidades de reacción inicial, v_{Gly}^0 , se calcularon a partir de las pendientes de las curvas de conversión de glicerol, medidas en tiempo de reacción correspondiente a un 10% de conversión, mediante la **Ecuación 7.1.**

$$v_{Gly}^0 = \frac{\text{Gly (mmol)}}{\text{Tiempo de reacción (s)} \times \text{masa Pd (g)}} \quad \text{Ecuación 7.1.}$$

7.1.2. Efecto de la concentración de H₂O₂.

El efecto de la concentración de H₂O₂ se analizó utilizando tres concentraciones diferentes (2,5, 5,0 y 10,0 de volumen de oxígeno activo), mientras que los demás parámetros de reacción se mantuvieron constantes para el catalizador monometálico Pd/ γ Al₂O₃.

En la **Figura 7.2.**, se presenta la conversión de glicerol usando el catalizador Pd/ γ Al₂O₃ para las diferentes concentraciones de H₂O₂ empleadas.

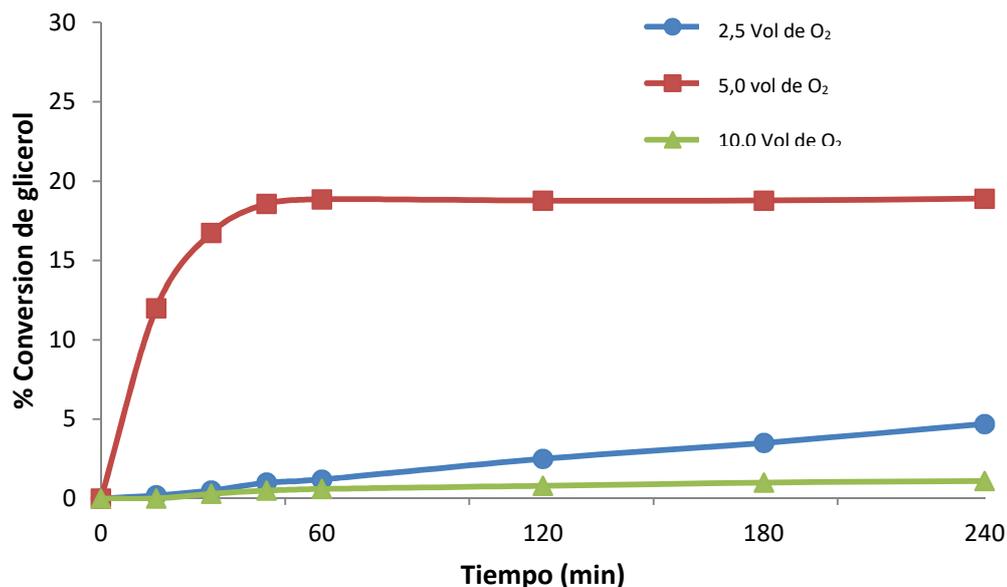
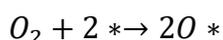
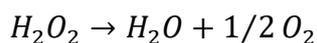


Figura 7.2. Influencia del agregado de H₂O₂. Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pd= 3000, temperatura de reacción 45°C, pH = 11, agitación constante a 1300 rpm, 4 h de reacción.

Como se puede observar, el nivel de conversión más alto se obtuvo cuando la concentración de H₂O₂ fue de 5,0 vol. de O₂ activo, alcanzando un valor de 19,0% para el tiempo de reacción seleccionado. Luego de 240 minutos de reacción, la conversión obtenida fue del 4,7% y del 1,1% con H₂O₂ de 2,5 y 10,0 vol. de O₂ activo, respectivamente. En el caso de la concentración más baja de H₂O₂ utilizada, el resultado puede ser una consecuencia de una cantidad insuficiente de O₂ disponible para la reacción de oxidación. Por otro lado, es bien sabido que los catalizadores de metales del grupo del platino tienen una marcada tendencia a ser envenenados por oxígeno, ya sea simplemente bloqueando los sitios de adsorción del catalizador o por la migración de átomos de oxígeno adsorbidos a la red de Pt (Van Dam, H. E., 1990). En cualquier caso, el resultado es una reducción drástica de la actividad catalítica. Esto pudo pasar con el catalizador de Pd. Teniendo en cuenta estos resultados, el resto de las pruebas con los catalizadores de Pd modificados con Pb se realizaron con H₂O₂ con una concentración de 5,0 vol. de O₂ activo. La formación de oxígeno atómico quimisorbido a partir del peróxido de hidrógeno utilizado como agente oxidante puede explicarse por:



Donde * es un sitio activo de adsorción. El peróxido de hidrógeno libera oxígeno durante la descomposición, que bajo las condiciones experimentales en las que la reacción de oxidación catalítica fue llevada a cabo (20-80°C) se adsorbe disociativamente sobre el Pt o Pd ya sea de forma reversible o de forma irreversible (Gangwal, V., 2005). La adsorción de oxígeno disminuye la probabilidad de adsorción de sustrato orgánico, lo que explica la baja actividad del catalizador monometálico Pd/ γ -Al₂O₃ en la oxidación del glicerol.

7.1.3. Influencia de la temperatura.

Se investigó la influencia de la temperatura sobre la conversión del glicerol. Éste estudio se llevó a cabo en el rango de temperaturas 30-60°C, manteniendo constantes todas las demás variables operativas. Los resultados de conversión del glicerol en función del tiempo se muestran en la **Figura 7.3**.

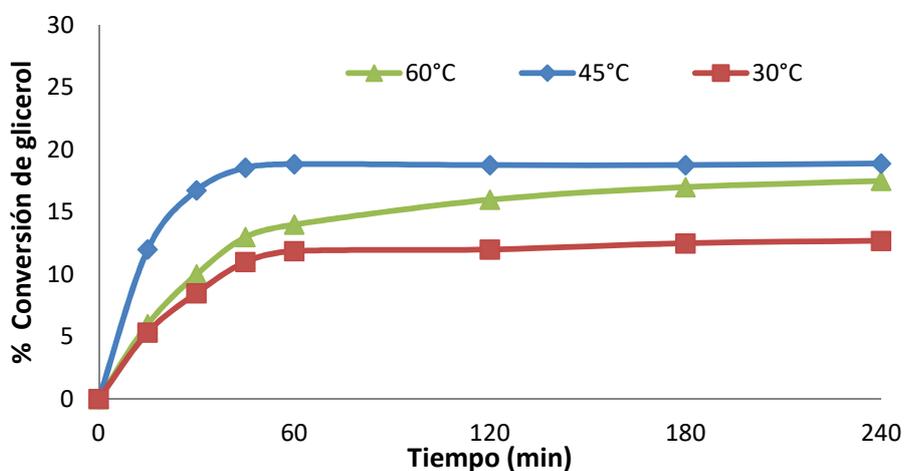


Figura 7.3. Influencia de la temperatura. Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pd: 3000, pH = 11, H₂O₂ suficiente para obtener 5,0 vol de O₂, agitación constante a 1300 rpm, 4 h de reacción.

Como puede observarse, la conversión aumentó a medida que aumentamos la temperatura de 30°C a 45°C pero sufrió una leve disminución en la misma cuando la

temperatura aumentó de 45°C a 60°C, causa por la cual los ensayos catalíticos para la serie de catalizadores PdPb/ γ -Al₂O₃ se realizaron a 45°C.

7.1.4. Influencia del pH.

Se evaluó la influencia del pH inicial de reacción en la conversión del glicerol. Se pueden encontrar varios informes en la literatura que indican que la actividad de los sistemas basados en Pt y Pd depende en gran medida del pH al que se realiza la reacción, y que incluso productos indeseables como dióxido de carbono, formaldehído y ácido fórmico se puede generar. En un reciente trabajo Li y colaboradores informaron (Li, D., 2022) como afecta el agregado de NaOH sobre un catalizador de Pd soportado en hidroxiapatita (HAP) en la reacción de oxidación del glicerol. Ellos encontraron que a medida que aumentó la cantidad de NaOH se produce un aumento gradual de la conversión del glicerol aunque con una disminución en la selectividad a ácido glicérico, obteniendo mayor cantidad de ácido fórmico y ácido glicólico según puede verse en la **Figura 7.4**. Los autores concluyen que, para catalizadores con base de Pd, debe tenerse en cuenta que el glicerol estaría sujeto a una menor conversión si se usara menor cantidad de NaOH. Indican que la presencia de base mejora significativamente la actividad catalítica, pero el álcali excesivo puede resultar en la ruptura del enlace C-C.

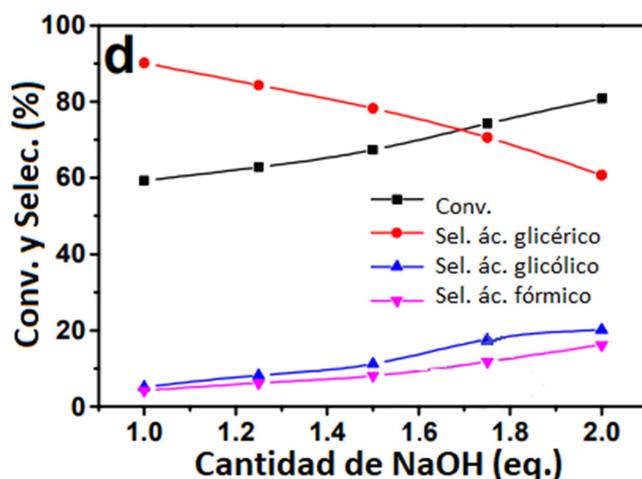


Figura 7.4. Influencia en la cantidad de NaOH en la reacción de oxidación selectiva del glicerol con catalizador de Pd/HAP. Condiciones de reacción: 5,5 mmol glicerol, 4,5 mL H₂O, 0,03 g de catalizador, 80°C, 5 h, 1 MPa O₂. (Li, D., 2022).

Para comprobar lo antes expresado, se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol con el catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ en dos pH iniciales de reacción. Un pH inicial fue de 5 y otro de 11 que fue obtenido con el agregado de un volumen apropiado de una solución concentrada de NaOH antes de comenzar la reacción. Las demás variables operativas se mantuvieron constantes. El gráfico de conversión del Glicerol en función del tiempo que muestra en la **Figura 7.5.**, se observa las conversiones obtenidas para los diferentes valores iniciales de pH estudiados.

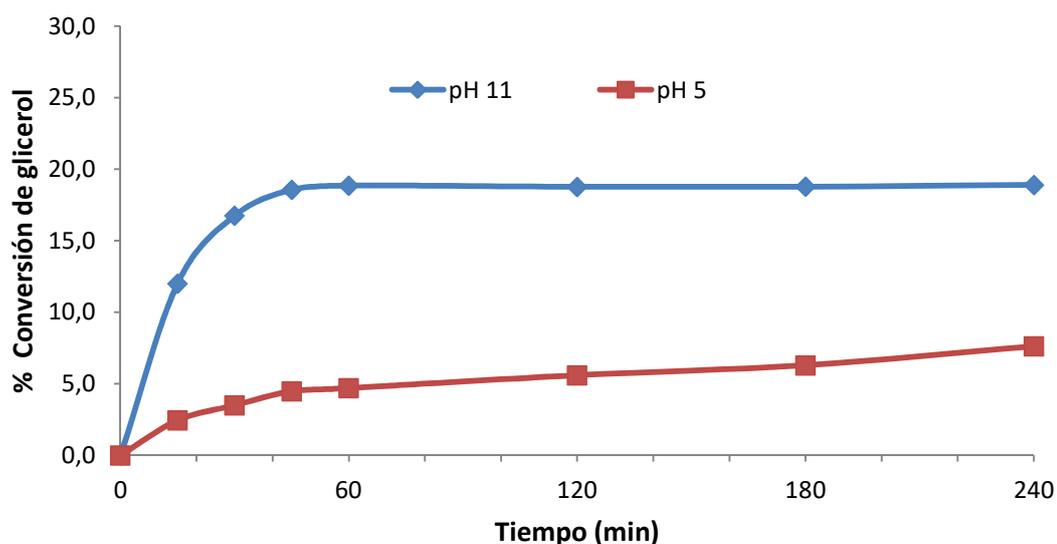


Figura 7.5. Influencia del cambio de pH. Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pd=3000, H₂O₂ suficiente para obtener 5,0 vol de O₂, temperatura 45°C, agitación constante a 1300 rpm, 4 h de reacción.

En concordancia con lo hallado en la bibliografía se obtuvo mayor conversión del glicerol con un pH básico que uno ácido. Por lo tanto, como puedo verse, la oxidación del glicerol usando catalizadores de paladio soportados, el pH es un aspecto que influye en la actividad catalítica. Al ajustar el pH de la reacción a pH básico, se puede obtener una mayor conversión. Por esa razón, se seleccionaron condiciones alcalinas para estudiar la reacción de oxidación de glicerol con dichos catalizadores.

7.1.5. Conclusiones parciales

En base a los resultados obtenidos en el presente capítulo, las mejores condiciones para la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida sobre el catalizador Pd/ γ Al₂O₃ son:

- Temperatura: 45°C
- Relación molar Gly/metal: 3000
- pH inicial de reacción: 11
- Agente oxidante: cantidad de H₂O₂ para obtener una concentración de 5,0v de O₂
- Cantidad de catalizador: 100 mg
- Siempre con agitación constante a 1300 rpm.

Con las condiciones experimentales arriba enumeradas se realizaron todas las reacciones de oxidación de glicerol con los catalizadores de la serie de Pd modificados con Pb soportados en alúmina, cuyos resultados analizaremos con más detalles a continuación en el presente capítulo.

7.2. Actividad Catalítica.

Los catalizadores utilizados para la reacción de oxidación de glicerol fueron preparados y caracterizados como se mencionó anteriormente en la presente Tesis. Con el catalizador monometálico Pd/ γ Al₂O₃, y los bimetálicos PdPb_{0.25}/ γ Al₂O₃, PdPb_{0.50}/ γ Al₂O₃, PdPb_{1.00}/ γ Al₂O₃ y PdPb_{1.60}/ γ Al₂O₃ que es la nomenclatura correspondiente a relaciones atómicas Pb/Pd de 0,25, 0,50, 1,00 y 1,60 respectivamente, se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol según se explicó en el capítulo 3 en el apartado “3.5.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado” donde se describe el instrumental, aparatos y equipos utilizados en la presente Tesis. Además, allí se explican cómo se realizaron los cálculos para hallar la conversión y las selectividades que informaré en el presente capítulo.

Con los resultados obtenidos e informados más arriba en el presente capítulo, donde fueron expuestas las mejores condiciones de reacción para el catalizador monometálico Pd, se procedió a realizar el estudio de las reacciones de oxidación del

glicerol para todas las relaciones atómicas de la serie PdPb. En la **Figura 7.6.** se compara la evolución de la oxidación del glicerol con los catalizadores Pd/ γ Al₂O₃, PdPb_{0.25}/ γ Al₂O₃, PdPb_{0.50}/ γ Al₂O₃, PdPb_{1.00}/ γ Al₂O₃ y PdPb_{1.60}/ γ Al₂O₃.

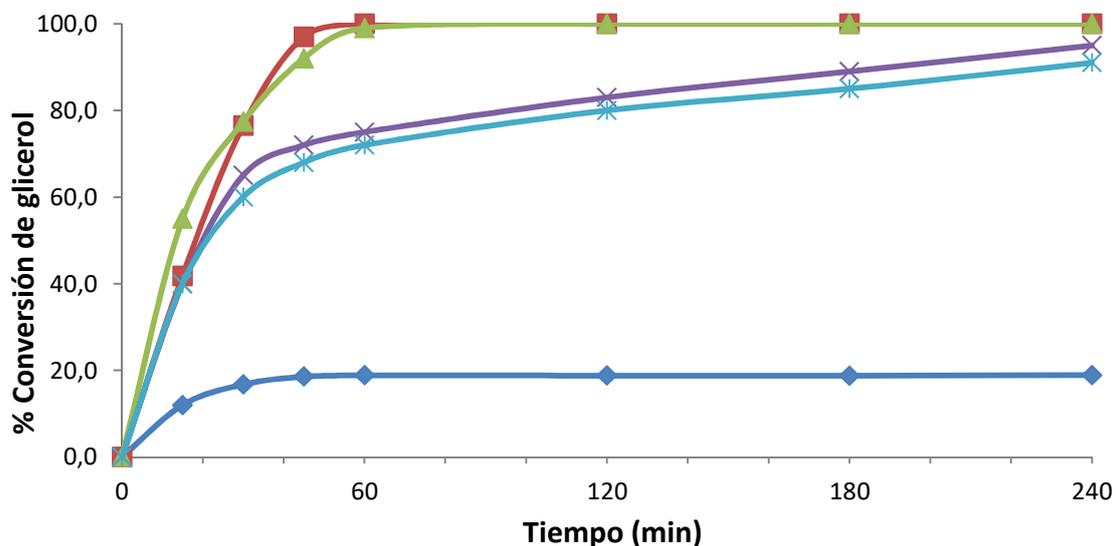


Figura 7.6. Curva de conversión de los catalizadores: $\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; PdPb_{0.25}/ γ Al₂O₃; PdPb_{0.50}/ γ Al₂O₃; PdPb_{1.00}/ γ Al₂O₃ y PdPb_{1.60}/ γ Al₂O₃. [Condiciones de reacción: Gly/Pd= 3000, temperatura 45°C, pH inicial de 11, H₂O₂ suficiente para obtener 5,0v de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm].

Como puede observarse en la **Figura 7.6.** la conversión obtenida para el catalizador monometálico Pd/ γ Al₂O₃ fue de un 19 % luego de 4 h de reacción. Para la serie de catalizadores bimetálicos PdPb que también fue testeada, puede observarse que la conversión del glicerol aumenta con la adición de Pb para los catalizadores PdPb_{0.25}/ γ Al₂O₃ y PdPb_{0.50}/ γ Al₂O₃ obteniendo un 100% de conversión al final de la reacción, mientras que los catalizadores PdPb_{1.00}/ γ Al₂O₃ y PdPb_{1.60}/ γ Al₂O₃ dieron 95% y 91% de conversión, respectivamente, al final de la reacción.

En la **Tabla 7.2.** se muestran la velocidades iniciales (medidas a 10% de conversión) obtenidas con el Pd/ γ Al₂O₃ y los cuatro catalizadores bimetálicos, las cuales fueron calculadas según la **Ecuación 7.1.** Se puede observar que inicialmente, la adición de Pb incrementó la velocidad de reacción desde 4,1 mmoles Gly/seg. g Pd para Pd/ γ Al₂O₃ a

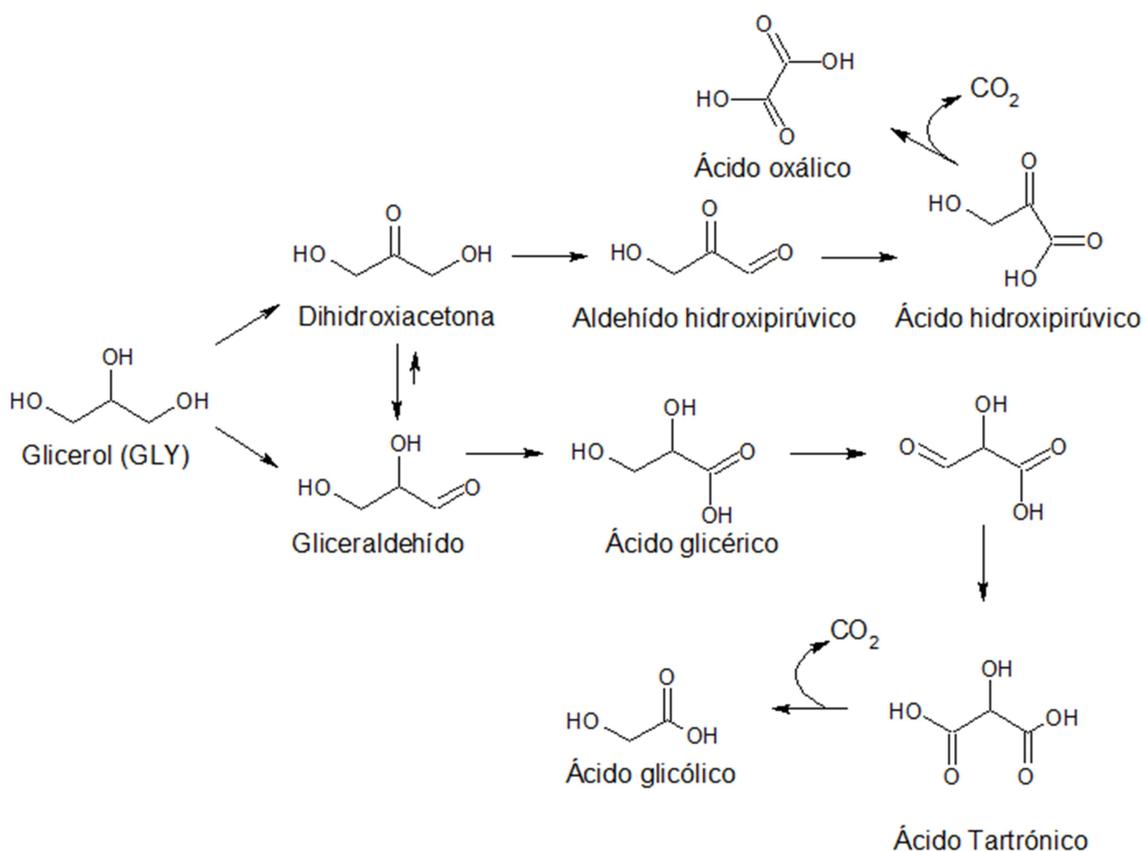
14,2 y 18,5 mmoles Gly/seg. g Pd para los catalizadores PdPb_{0.25}/ γ -Al₂O₃ y PdPb_{0.50}/ γ -Al₂O₃, respectivamente. Un aumento adicional en el contenido de plomo disminuyó la velocidad de reacción a 13,8 mmoles Gly/seg. g Pd para los dos catalizadores con el mayor contenido de plomo (PdPb_{1.00}/ γ -Al₂O₃ y PdPb_{1.60}/ γ -Al₂O₃). Este comportamiento "volcánico" se puede atribuir al hecho de que hasta una determinada concentración, el Pb provocó un efecto de aislamiento en los sitios activos de Pd (probablemente separados por "islas") de aleación de PdPb, según los resultados de XPS como puede observarse en el capítulo 4 en el apartado 4.3.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Sin embargo, una mayor cantidad de Pb condujo a una cobertura sustancial de los átomos de Pd de la superficie y disminuyó el número de sitios activos para la reacción. Se han informado resultados análogos en la literatura para una serie de catalizadores bimetálicos de Pt - Bi soportados sobre carbón activo, que se utilizaron para la oxidación de glicerol con oxígeno bajo atmósfera presión (Liang, D., 2011) (a).

Tabla 7.2. Velocidades iniciales de reacción de glicerol (v_{Gly}^0) calculadas para todos los catalizadores a 10% de conversión. [Glicerol/Pt= 3000, temperatura 45°C, pH inicial de 11, H₂O₂ suficiente para obtener 5,0v de O₂, 100 mg de catalizador, agitación constante a 1300 rpm].

Catalizador	v_{Gly}^0 (mmoles Gly/seg. g Pd)
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	4,1
PdPb _{0.25} / γ -Al ₂ O ₃	14,2
PdPb _{0.50} / γ -Al ₂ O ₃	18,5
PdPb _{1.00} / γ -Al ₂ O ₃	13,8
PdPb _{1.60} / γ -Al ₂ O ₃	13,8

En cuanto a la selectividad, el catalizador monometálico produjo un 73% de GlyA y un 15% de GlyCA a la máxima conversión alcanzada (19%). En fase líquida, ningún otro producto de reacción fue detectado, lo que indica que la diferencia con el 100% se debió a la formación de productos gaseosos, que no fueron analizados. Este fue un resultado esperado porque los catalizadores de Pd son muy activos en la oxidación de estos compuestos a CO₂, como informan Gallezot y sus colaboradores (Garcia R., 1995), por dar un ejemplo. Estos autores analizaron el comportamiento de

catalizadores monometálicos de Pd al 5% soportado en carbón en la oxidación de glicerol en función del pH. Un aumento de pH de 7 a 9 y luego a 11 incrementó la selectividad a GlyA del 30%, 55% y 77% respectivamente. Este valor es muy similar al valor informado en esta Tesis para el monometálico (73%) a un pH de trabajo de 11 y con H₂O₂ como oxidante. La selectividad del catalizador Pd/γ Al₂O₃ puede ser explicado considerando que el glicerol primeramente oxida su oxidrilo primario dando de esa manera gliceraldehído (no observado), y continúa su oxidación hacia ácido glicérico. Este último producto se oxida lentamente para dar ácido glicólico, probablemente a través de la formación de ácido tartrónico (no se observa), tal como puede verse en el **Esquema 7.1**.



Esquema 7.1. Oxidación selectiva del glicerol.

En la **Figura 7.7**, se presenta la variación de la composición del glicerol y sus productos de oxidación en función del tiempo. Estos resultados están de acuerdo con la literatura, donde el catalizador monometálico de Pd favorece la oxidación del grupo oxidrilo primario del glicerol para dar ácido glicérico (Kimura, H., 1993).

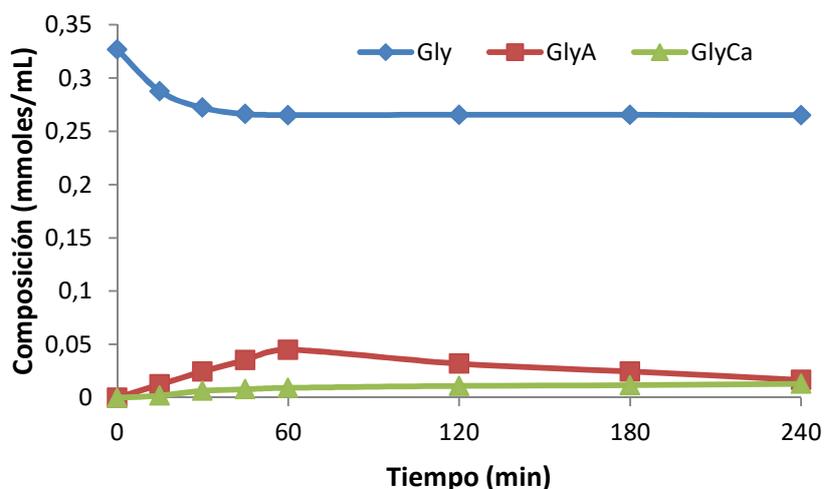


Figura 7.7. Composición de Gly, GlyA y GlyCa en función del tiempo para el catalizador Pd/ γ -Al₂O₃. Condiciones de reacción: glicerol (0,3M), 100 mg de catalizador, temperatura 45°C, H₂O₂ con 5,0v de O₂, pH= 11, con agitación constante a 1300 rpm, 4 h.

Con respecto a las selectividades de los cuatro catalizadores bimetálicos de PdPb/ γ Al₂O₃ pudo observarse que todos pudieron oxidar el glicerol a dihidroxiacetona (DHA). Al 85% de conversión, la selectividad a DHA alcanzó un 59%, 58%, 34% y 25% para los catalizadores PdPb_{0.25}, PdPb_{0.50}, PdPb_{1.00} y PdPb_{1.60}, respectivamente según se informa en la **Tabla 7.3**.

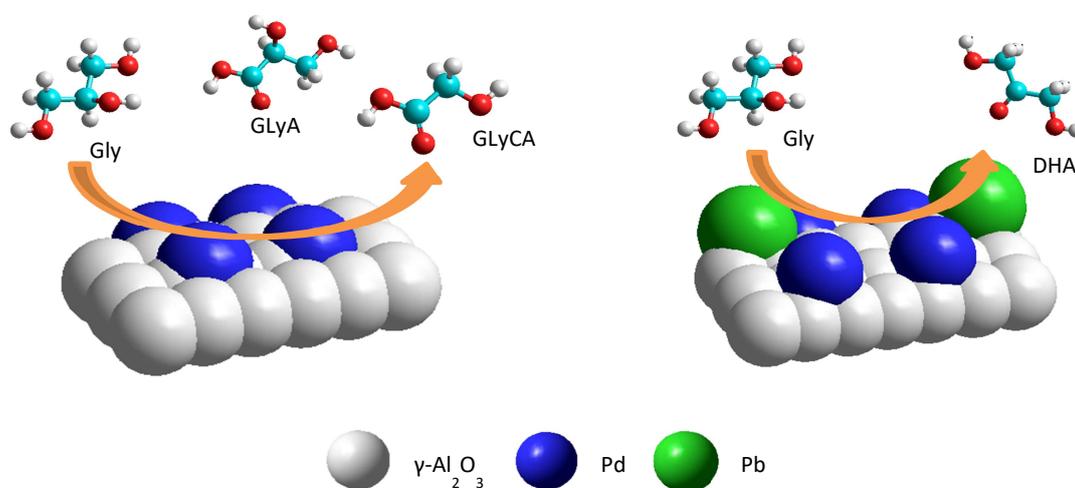
Tabla 7.3. Oxidación del glicerol usando catalizadores bimetálicos PdPb soportados en alúmina. Condiciones de reacción: 0,3 mol/L de Glicerol, 100 mg de catalizador, 45°C, H₂O₂ con 5,0v de O₂, pH= 11, con agitación constante a 1300 rpm, 4 h.

Catalizador	Conversión ^a (%)	Selectividad ^b (%)				
		DHA	GlyA	GlyCA	GlyHD	Otros
PdPb _{0.25} / γ Al ₂ O ₃	100,0	59,0	12,0	25,0	2,0	2,0
PdPb _{0.50} / γ Al ₂ O ₃	100,0	58,0	33,0	7,8	-	1,2
PdPb _{1.00} / γ Al ₂ O ₃	95,0	34,0	36,2	16,0	-	13,8
PdPb _{1.60} / γ Al ₂ O ₃	91,0	25,0	47,0	16,0	-	12,0

^a máxima conversión alcanzada luego de 4 h de reacción.

^b Selectividad a 85% de conversión.

La evolución de la selectividad a DHA en función del tiempo se evalúa en la **Figura 7.8.**, donde puede verse que entre 45 y 60 min, la selectividad a DHA alcanzó valores entre 86% y 98,6% para los diferentes catalizadores bimetálicos, pero luego cae continuamente, confirmando que es un producto de reacción primario. Este resultado indica que la adición de Pb modifica la regioselectividad de la reacción, conduciendo a la oxidación preferencial del grupo oxidrilo secundario del glicerol. Esto puede observarse en el **Esquema 7.2.** donde se representa la diferencia de comportamiento entre el catalizador monometálico y los bimetálicos PdPb.



Esquema 7.2. Los catalizadores bimetálicos PdPb dirigen la oxidación del glicerol hacia la DHA y el monometálico hacia GlyA y GlyCA.

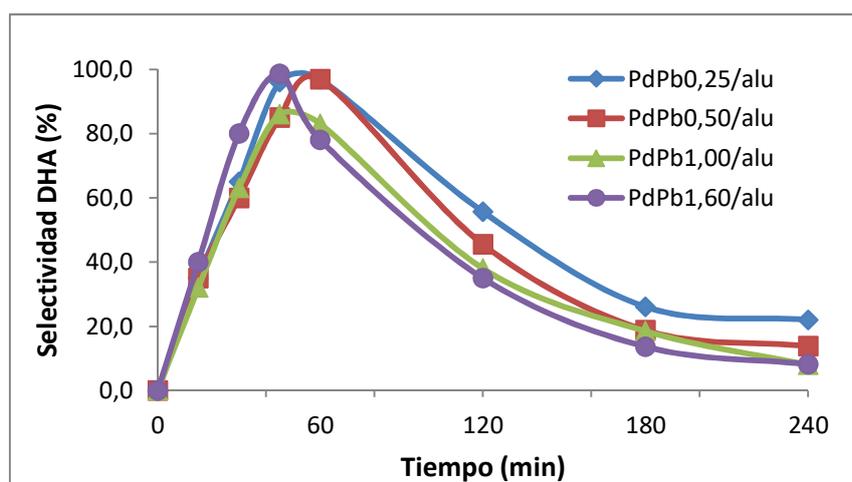


Figura 7.8. Selectividad a DHA en función del tiempo para los diferentes catalizadores bimetálicos. Condiciones de reacción: glicerol (0,3M), 100 mg de

catalizador, 45°C, H₂O₂ con 5,0% de O₂, pH= 11, con agitación constante a 1300 rpm, 4 h.

Para todos los catalizadores bimetálicos, además de obtener DHA se obtuvieron como productos de oxidación GlyA y GlyCA. De acuerdo con el **Esquema 7.1.**, esos dos productos fueron derivados de la oxidación de GlyHD. Esto es consistente con el hecho de que el equilibrio $DHA \leftrightarrow GlyHD$ se ha desplazado fuertemente hacia GlyHD. Estos resultados tienen la misma tendencia que las encontradas por Liang y colaboradores (Liang, D., 2011) (b).

En la **Tabla 7.3.**, también se puede observar que al aumentar el contenido de Pb, la selectividad a GlyA aumentó, siendo este el producto principal con una conversión del 85%. Simultáneamente, cuando se incrementó el contenido de plomo, la selectividad a DHA disminuyó. Teniendo en cuenta los resultados de XPS podrían atribuirse a que sobre la aleación superficial de PdPb se debilitó la adsorción de DHA, favoreciendo su posterior transformación. Además, como se mencionó anteriormente, una cantidad en exceso de Pb agregado condujo a su cobertura de átomos de superficie de Pd, disminuyendo el número de sitios activos para la reacción y dando como resultado una menor conversión de glicerol. Y finalmente, la formación de GlyHD solo se observó para el catalizador con menor contenido de Pb, y solo 45 minutos después de que comenzara la reacción.

7.2.1. Conclusiones parciales

La actividad del catalizador monometálico Pd/ γ -Al₂O₃ para la oxidación de glicerol en fase líquida utilizando H₂O₂ como agente oxidante mejoró enormemente cuando se modificó con plomo. Dependiendo de la relación Pb/Pd, fue posible convertir el 100% del glicerol en menos de 100 minutos. El catalizador PdPb_{0.50}/ γ -Al₂O₃ fue el más selectivo para la producción de DHA a partir de glicerol, alcanzando el 59% al 100% de conversión de glicerol. Este rendimiento se atribuyó a la estrecha interacción entre el paladio y el plomo, según lo detectado por TPR y XPS. Por análisis XPS, se pudo determinar que dicho catalizador presentó una relación Pd3d_{5/2}/Al2p significativamente más baja que con los otros catalizadores bimetálicos. Este hecho

podría indicar que las partículas de Pd están parcialmente cubiertas por la de Pb, probablemente formando una aleación.

7.3. Referencias

Gangwal, V., Vanderschaaf, J., Kuster, B., & Schouten, J. (2005). Influence of pH on noble metal catalysed alcohol oxidation: reaction kinetics and modelling. *Journal of Catalysis*, 229(2), 389–403. doi:10.1016/j.jcat.2004.11.021

Garcia, R., Besson, M., & Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General*, 127(1-2), 165–176. doi:10.1016/0926-860x(95)00048-8

Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., & Inaya, Y. (1993). Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 96(2), 217–228. doi:10.1016/0926-860x(90)80011-3

Li, D., Zhao, X., Zhou, Q., Ding, B., Zheng, A., Peng, Q., & Hou, Z. (2022). Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst. *Green Energy & Environment*, 7(4), 691–703. Doi: 10.1016/j.gee.2020.11.018

Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Wei, Y., & Hou, Z. (2011) (b). Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. *Catalysis Communications*, (12), 1059–1062. doi:10.1016/j.catcom.2011.03.019

Liang, D., Cui, S., Gao, J., Wang, J., Chen, P., & Hou, Z. (2011) (a). Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt-Bi Catalysts under Atmospheric Pressure. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(11-12), 1831–1837. doi:10.1016/s1872-2067(10)60289-6

Van Dam, H. E., Wisse, L. J., & Van Bekkum, H. (1990). Platinum/carbon oxidation catalysts. *Applied Catalysis*, 61(1), 187–197. doi:10.1016/s0166-9834(00)82143-0

CAPITULO 8

GLICEROL CRUDO: SU UTILIZACIÓN EN REACCIONES DE OXIDACIÓN

RESUMEN DEL CAPITULO

En el presente capítulo se describe el glicerol crudo utilizado en la Tesis, con sus diferentes especificaciones. Luego, se procedió a la realización de dos ensayos de oxidación con al glicerol crudo directamente y otro con glicerol crudo que previamente ha sido sometido a un proceso de secado.

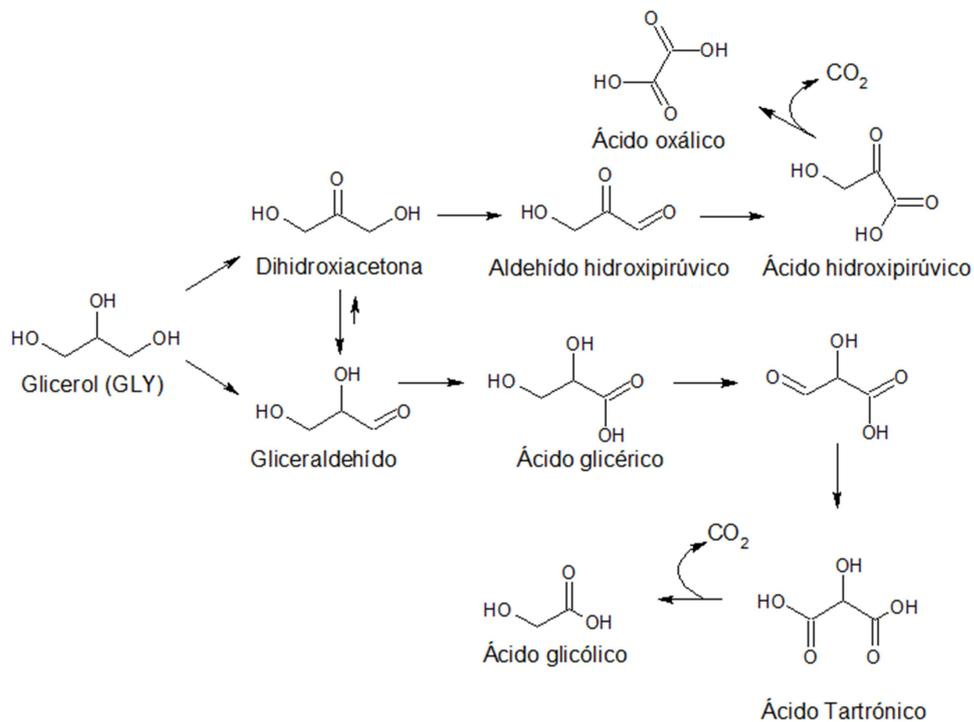
El glicerol crudo (GlyC) y el glicerol crudo seco (GlyC_{seco}) fueron ensayados en la reacción de oxidación con el catalizador monometálico Pt/C y con dos catalizadores bimetalicos: PtBi_{0.50}/C y PtSn_{0.40}/C. A continuación se informan los resultados de conversión y selectividad para dichos catalizadores.

Por último, se informa la importancia de los productos de reacción obtenidos con los catalizadores preparados en la presente Tesis y ensayados en la oxidación del glicerol crudo.

8.1. Glicerol crudo.

Introducción

El glicerol, como ya se ha mencionado, se genera como un producto secundario en el proceso de obtención de biodiesel. La creciente producción de biodiesel en todo el mundo ha dado lugar a un exceso de oferta de glicerol en el mercado. En consecuencia, el precio del glicerol crudo ha caído significativamente y por consiguiente genera un inferior ingreso al productor de biodiesel. En este sentido, numerosos estudios se han realizado para revalorizar el glicerol, especialmente a partir del material crudo. Una forma de mejorar notablemente la economía global del proceso de producción de biodiesel es realizando la reacción de oxidación del glicerol crudo para transformarlo en un producto con mayor valor, tal como se observa en el **Esquema 8.1**. Si las reacciones de oxidación están bien controladas, puede producir productos con precios de 20 a 4000 veces más altos que el glicerol anhidro puro. (Skrzyńska, E., 2014).



Esquema 8.1. Oxidación selectiva del glicerol.

El glicerol obtenido como co-producto de la transesterificación tiene un rendimiento del 10 %, teóricamente de cada 100 litros de aceite se obtiene 10 litros de glicerol crudo o impuro. A la vez, este glicerol crudo obtenido como co-producto del

biodiesel posee aproximadamente un 50-60 % de glicerol puro (1,2,3 - propanotriol), 20-25 % de metanol y el resto es residuo consistente en agua, catalizador alcalino, sales y materia orgánica no glicerina, denominada MONG, formada por jabones, ácidos grasos libres y otras impurezas, por lo que es necesario realizar una mínima purificación a este glicerol para poder darle valor comercial. (Morales W. G.; 2010).

El glicerol purificado se obtiene tras sucesivas etapas, tal como se muestra en la **Figura 8.1.**, las cuales pueden estar en diferente orden, en función del tipo de proceso utilizado, y que están constituidos por:

- 1) Desmetanolización: consiste en recuperar el exceso de alcohol que puede quedar en la fase glicerol tras la transesterificación, y evaporación de agua.
- 2) Neutralización: esta etapa tiene como objeto la eliminación de jabones, catalizador, sales y MONGs.
- 3) Refinamiento profundo: con el objeto de incrementar el título del glicerol finalmente obtenido. Esta última etapa es la que requiere alto consumo de energía y no todos los productores tienen la infraestructura adecuada para poder realizarla (Hejna, A., 2016).

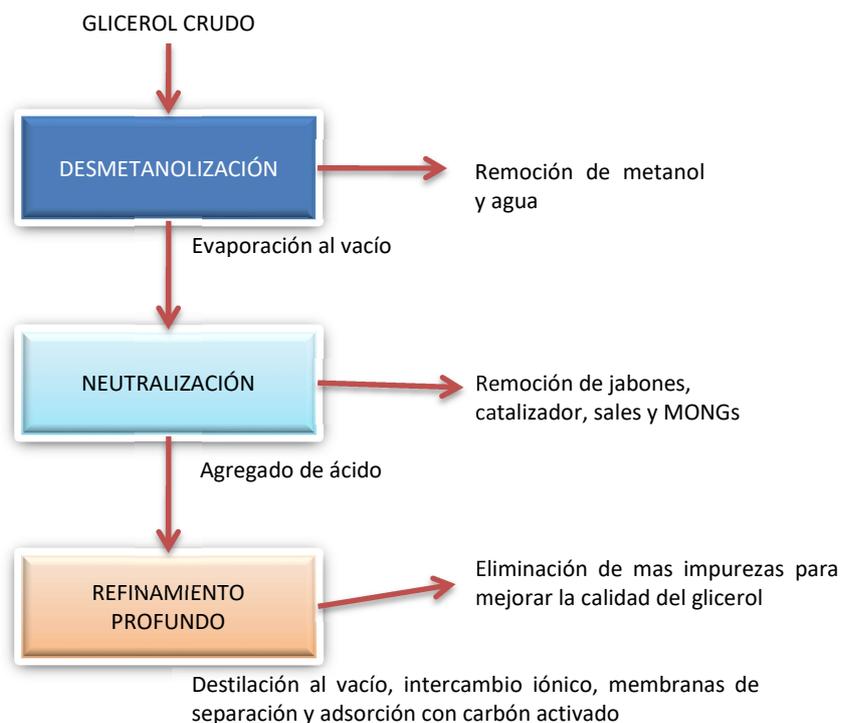


Figura 8.1. Proceso general de purificación del glicerol.

Este último proceso, que posee una alta demanda energética, produce glicerol de alta pureza (USP), que consiste en un líquido incoloro, inodoro y viscoso y que debe cumplir con las especificaciones que se detallan en la **Tabla 8.1**.

Tabla 8.1. Especificaciones para el glicerol refinado grado USP o FCC/Kosher (Bunge Argentina S.A., 2019).

Parámetro	Unidad	Límite	Método
Contenido de glicerol (anhidro)	% peso	99,7 min	BS 5711-3 / USP 32
Identificación A - IR		Cumple	USP 32
Identificación B			
Dietilenglicol	% peso	0,1 máx	USP 32
Etilenglicol	% peso	0,1 máx	USP 32
Compuestos Relacionados	% peso	0,1 máx	USP 32
Impurezas totales	% peso	1,0 máx	USP 32
Identificación C - Cromatografía		Cumple	USP 32
Densidad Relativa a 25°C		1,249 mín	USP 32
Color APHA	Pt/Co	10 máx	AOCS Ea 9-65/ASTM D-1209
Residuo por ignición	% peso	0,01 máx	USP 32
Agua	% peso	0,3% máx	USP 32
Sulfatos	% peso	0,002 máx	USP 32
Cloruros	% peso	0,001 máx	USP 32
Cromo	ppm	5 máx	USP 32
Metales pesados	ppm	5 máx	USP 32/ICP
Compuestos Clorados (como Cl)	% peso	0,003 máx	USP 32
Impurezas Orgánicas Volátiles	% peso	0,1 máx	USP 32
Cloroformo	ppm	60 máx	USP 32
1,4 Dioxano	ppm	380 máx	USP 32
Cloruro de Metileno	ppm	600 máx	USP 32
Tricloroetileno	ppm	80 máx	USP 32
Ácidos grasos y esteres	mL NaOH/50g	1 máx	USP 32
Sustancias Carbonizables Rápidamente.		Cumple	USP 32

Cuando el glicerol cumple estos requisitos puede decirse que cumple con todos los límites establecidos por la *United States Pharmacopeia* cuyas siglas en inglés son USP 32, que es la farmacopea de los Estados Unidos. El objetivo primordial de la Farmacopea es el aseguramiento de la salud de la población, estableciendo normas de calidad para las materias primas y excipientes empleados en la elaboración de medicamentos y cosméticos, normalizando las especificaciones que definen la calidad física, química y biológica de los mismos. Una vez procesado el glicerol si no cumple alguno de estos parámetros debe ser reprocesado, o bien ser utilizado como glicerol grado técnico. En ambos casos, debe ser considerado como una pérdida económica.

8.2. Antecedentes de reacciones de oxidación del glicerol crudo.

Kondamudi y colaboradores (Kondamudi, N., 2012), describen la fotooxidación catalítica de glicerol crudo sobre un foto catalizador sólido de disiliciuro de titanio (TiSi_2) a 65°C , bajo presión atmosférica utilizando un simulador solar de 300 W como fuente de luz. Los autores obtuvieron casi el 64% de conversión después de 6 h (e incluso el 97,6% después de 12 h) con una selectividad del 100% a ácido glicérico. Sin embargo, no se proporcionó información sobre la composición del material crudo utilizado (excepto sobre su alta basicidad, con un $\text{pH} = 11-14$). En la **Figura 8.2.** se observa el cromatograma obtenido por HPLC del glicerol puro (en rojo) y de la mezcla de reacción para una reacción llevada a cabo a 65°C , KOH 1 M, glicerol al 10 % en peso y 1% en peso de TiSi_2 durante 12 h bajo aire. Como se muestra, el ácido glicérico fue el único producto, resultado que fue confirmado con la realización de análisis por FTIR y por ^{13}C RMN.

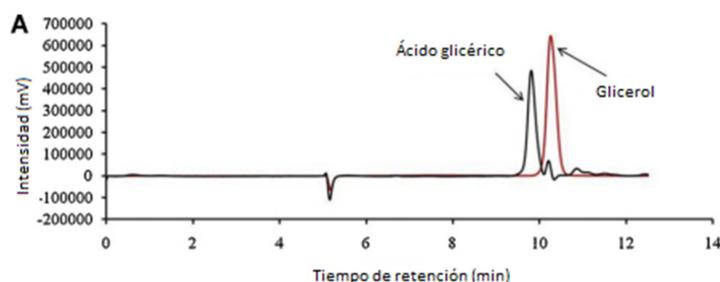


Figura 8.2. Cromatograma obtenido por HPLC del glicerol puro (en rojo) y de la mezcla de reacción para una reacción llevada a cabo 65°C , KOH 1 M, glicerol al 10 % en peso y 1% en peso de TiSi_2 durante 12 h bajo aire.

En otro trabajo, Gil y colaboradores (Gil, S., 2013), utilizaron muestras de glicerol crudo parcialmente purificado (pureza mínima 95,5%, 96,4% y 97,1%) para estudiar su oxidación a 60°C, bajo 5 bar de presión de O₂ sobre catalizadores de oro soportados en materiales carbonosos. Usaron una solución de glicerol 0,3 M y proporciones molares de NaOH/glicerol y glicerol/Au de 2 y 3500, respectivamente. La conversión sobre el catalizador más activo fue inferior al 50% después de 10 h con dos muestras de glicerol (muestras "crudas" y "evaporadas" con purezas de 95,5% y 96,4%, respectivamente).

En la **Tabla 8.2.** se puede observar la selectividad a diferentes productos, de los distintos sistemas catalíticos carbonosos utilizados por los autores para un 35% de conversión, en las condiciones de reacción arriba expuestas.

Tabla 8.2. Influencia de la naturaleza del soporte carbonoso: resultados de las selectividades.

	Catalysts	Time (h) ^a	S _{GLYA35} (%) ^b	S _{MOXALA35} (%) ^b	S _{GLYCA35} (%) ^b	S _{HPYA35} (%) ^b	S _{TARAC35} (%) ^b	S _{OXALA35} (%) ^d
Commercial Glycerol	Au/G	1	62.9	0	25.4	3.2	4.1	4.4
	Au/CNF-R	3	44.1	3.3	37.9	4.3	7.2	3.2
	Au/CNS	1	68.0	3.7	24.2	1.4	1.9	0.9
Crude glycerol	Au/G	5	22.2	4.7	66.2	4.3	2.1	0.5
	Au/CNF-R	7	14.5	11.1	58.4	11.4	3.2	1.5
	Au/CNS	5	26.4	9.2	49.0	6.4	7.7	1.3

^a tiempo de reacción para llegar a 35% de conversión

^b selectividad a GLYA (ácido glicérico), GLYCA (ácido glicólico), TARAC (ácido tartrónico), OXALA (ácido oxálico), MOXALA (ácido mesooxálico) y HPYA (ácido hidroxipurpúvico).

Los materiales carbonosos utilizados fueron: grafito (G, 10 m²/g), nanofibras de carbon tipo cintas (CNF-R, 109 m²/g), y nanoesferas de carbón (CNS, 3 m²/g).

Los cambios en las conversiones encontradas puede deberse tanto al tamaño de partícula del metal como a la naturaleza del soporte. Los resultados muestran que los catalizadores de Au soportados sobre CNF-R favorece la oxidación del grupo hidroxilo secundario del glicerol. Sin embargo, los catalizadores G y CNS promueven la oxidación del oxhidrilo primario del glicerol, mostrando una mayor conversión hacia ácido glicérico. Este hecho puede atribuirse individualmente a la relación entre el tamaño de las partículas de oro y las propiedades superficiales del soporte.

La actividad catalítica disminuyó considerablemente cuando se utilizó glicerol crudo como materia prima debido a la presencia de impurezas (principalmente CH₃ONa y

ésteres metílicos), produciendo cambios importantes en las propiedades superficiales del soporte y la lixiviación del oro en la solución de reacción líquida. Sin embargo, tras un tratamiento de purificación de glicerol crudo de bajo costo (previamente evaporado para obtener una pureza de 97,1% y posteriormente neutralizando el glicerol crudo, mediante ácido clorhídrico) se obtuvieron muy buenos resultados catalíticos (similares a los obtenidos con el glicerol comercial como materia prima).

Puede observarse un cambio en la selectividad del mismo catalizador cuando la reacción fue realizada con glicerol crudo o con glicerol puro comercial anhidro. Los autores atribuyen a la presencia de impurezas como el metanol y CH_3ONa los responsables del cambio de conversión y de selectividad, porque al realizar las experiencias nuevamente, luego de eliminar ambas impurezas comprobaron que la conversión y la selectividad eran similares al del glicerol comercial.

Sullivan y colaboradores estudiaron la oxidación del glicerol puro y crudo con catalizadores de Au/TiO_2 (Sullivan, J. A., 2014). La conversión del glicerol puro llegó a un 45% luego de 24 h de reacción con concentración del glicerol que fue de 0,3 a 0,5 M en un reactor de 100 mL, a una temperatura de 60°C, bajo un flujo de aire de 10 mL min^{-1} , con 394 mg de Au/TiO_2 y NaOH 1 M, con agitación constante. En cambio, cuando se utilizó glicerol crudo en la reacción de oxidación, la actividad del catalizador se vio gravemente comprometida alcanzando apenas un 4,7% de conversión.

Además, la distribución de los productos de reacción cambió significativamente cuando se usó el glicerol puro y crudo tal como puede observarse en la **Figura 8.3**. Allí se observa que con el glicerol puro se obtuvo principalmente dihidroxiacetona y en cambio con glicerol crudo el principal producto fue ácido fórmico. Los autores sugieren cuando se usó glicerol crudo el catalizador fue envenenando durante la reacción, siendo afectado tanto por reactivos como por productos.

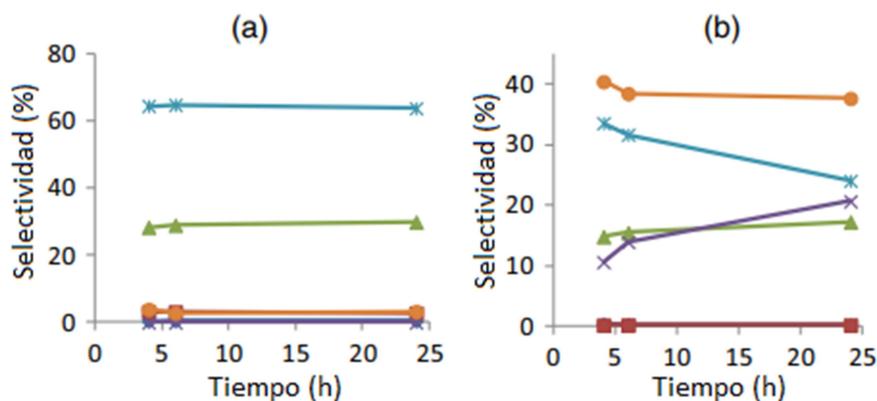


Figura 8.3. distribución de los productos de reacción (a) glicerol puro (b) glicerol crudo. Dihidroxiacetona (*), ácido glicérico (▲), ácido tartrónico (■), ácido oxálico (◆), ácido glicólico (x) y ácido fórmico (●).

Skrzynska y colaboradores (Skrzynska E., 2014) estudiaron la reacción de oxidación del glicerol crudo parcialmente purificado proveniente de una planta de producción de biodiesel. La reacción de oxidación de glicerol se llevó a cabo en la fase líquida sobre un catalizador comercial de 1% Pt/Al₂O₃. La máxima conversión encontrada para el glicerol puro luego de 3 horas de reacción fue de 83,3% y para el glicerol crudo fue de 24,5%. Las condiciones de reacción fueron glicerol/Pt = 2510, temperatura 60°C y relación NaOH/glicerol= 4, presión de O₂= 5 bar, agitación 1500 rpm.

Luego de ser utilizado en la reacción oxidación del glicerol crudo, el catalizador fue analizado por análisis elemental y XPS, mostrando una lixiviación de platino prácticamente insignificante y no hubo cambios en su estado de oxidación. Por lo cual los autores explicaron la disminución observada en la conversión de glicerol a un bloqueo del acceso del glicerol a los sitios activos del catalizador por componentes adsorbidos de materia orgánica no glicerina (MONG). Para corroborar esto, los autores prepararon glicerol puro con MONG en una relación atómica MONG/glicerol puro de 0,05. Los resultados pueden observarse en la **Figura 8.4.** donde puede comprobarse la caída de la conversión del glicerol con el aumento de la concentración de MONG.

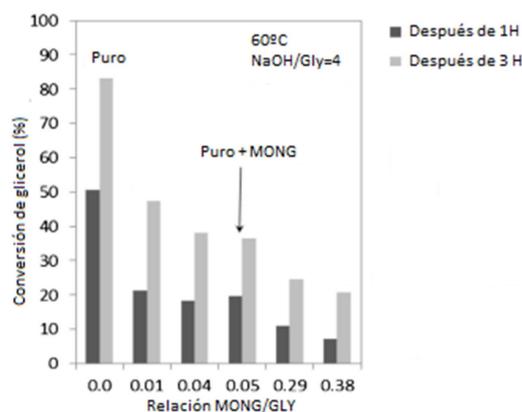


Figura 8.4. comparación de la conversión en la reacción de oxidación del glicerol después de 1 y 3 h utilizando varias soluciones de glicerol crudo y glicerol puro. Condiciones de reacción: glicerol/Pt = 2510, temperatura 60°C y relación NaOH/glicerol= 4, presión de O₂= 5 bar, agitación 1500 rpm (Skrzynska E., 2014).

Los autores en un intento de regeneración y reutilización del catalizador demostraron que con un simple lavado del catalizador con un solvente orgánico se puede revertir el envenenamiento, mientras que dicho solvente orgánico permita disolver los derivados de ácidos grasos hidrófobos.

8.3. Origen del glicerol crudo utilizado en la presente tesis.

Las muestras de glicerol crudo utilizadas para los ensayos catalíticos fueron provistas por la empresa Biobin S.A dedicada a la elaboración de biocombustibles. La planta de producción se encuentra ubicada en el Parque Industrial de la localidad de Junín, Bs.As. Cuenta con una capacidad de procesamiento de 150 t/día y una capacidad proyectada de producción de biodiesel de 50.000 toneladas anuales. Comenzó a participar en el mercado del biocombustible en el año 2013, destinando la totalidad de su producción para cubrir el corte obligatorio del diesel.

Utilizan aceite de diferentes oleaginosas como materia prima para la elaboración de biodiesel, especialmente utilizan soja.

8.3.1. Aceite de soja

Se denomina comúnmente “soja” a la especie *Glycine max*, que se encuentra solo mediante cultivo, y es miembro de las Papilionáceas. Se cree que es originaria de

Australia y África, y que fue dispersada en primera instancia a la región del Pacífico, principalmente China, donde fue ampliamente utilizada. Luego, las plantaciones de soja se esparcieron hacia Corea, Japón, entre otros países asiáticos. En Estados Unidos se comenzó su cultivo alrededor del 1900 pero fue recién en 1940 cuando adquiere real difusión, cuando comienza la segunda guerra mundial. En Argentina en 1909 comienzan los primeros ensayos. A partir de los años 70 protagonizó una fuerte expansión, que modificó profundamente la estructura de la producción agropecuaria y agroindustrial argentina. En la actualidad, el cultivo de soja en nuestro país se centra principalmente en las provincias de Buenos Aires, Santa Fe y Córdoba. En la **Figura 8.5.** puede observarse el mapa de distribución del cultivo de soja en porcentaje del territorio utilizado para el cultivo del mismo informado por SISA (SISA: Sistema de información simplificado agrícola, Informe de Soja campaña 2021-2022).

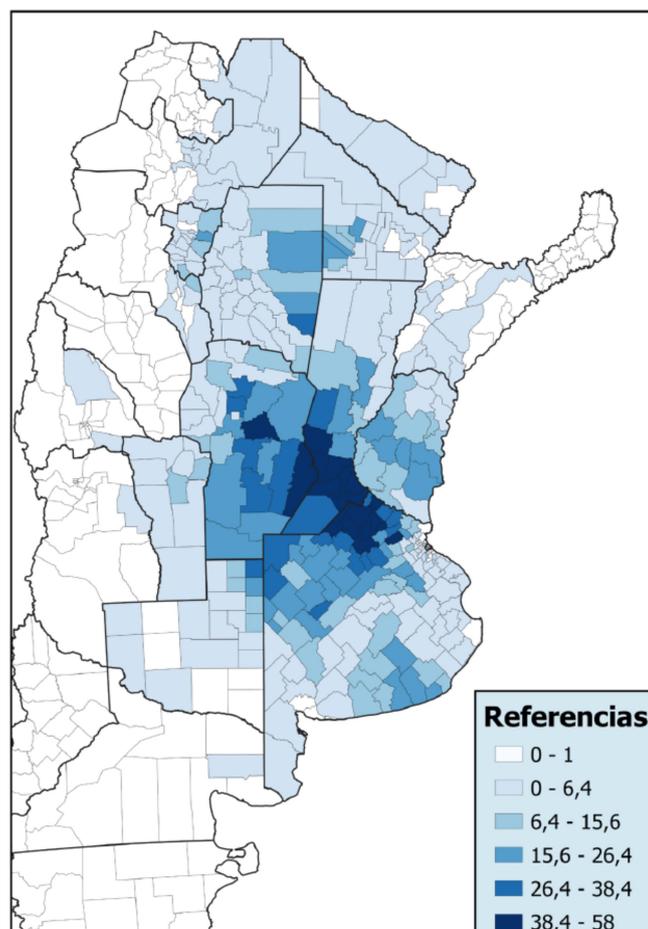


Figura 8.5. Mapa de soja de la campaña 21/22 las referencias indican el porcentaje del departamento utilizado para la siembra de soja. Fuente SISA (SISA: Sistema de información simplificado agrícola, Informe de Soja campaña 2021-2022).

En la actualidad, el aceite de soja es el más empleado en la producción industrial de biodiesel de primera generación. Las semillas poseen un contenido de aceite que varía entre un 15 y un 22% de acuerdo a las condiciones de maduración de la planta (Issariyakul, T., 2014).

En la **Tabla 8.3.** se muestra la composición en ácidos del aceite de soja. (Navas M. B. 2018).

Tabla 8.3. Composición en ácidos grasos del aceite de soja utilizado para la realización de biodiesel.

Ácido graso	Fórmula	% del ácido graso en la soja
Palmítico	16:0	11
Esteárico	18:0	4
Oleico	18:1	23
Linoleico	18:2	54
Linolénico	18:3	8

Se observa que el aceite de soja es rico en oleico y linoleico, ambos ácidos grasos con insaturaciones. La **Figura 8.6.** muestra la estructura de los ácidos grasos mencionados en la **Tabla 8.3.**

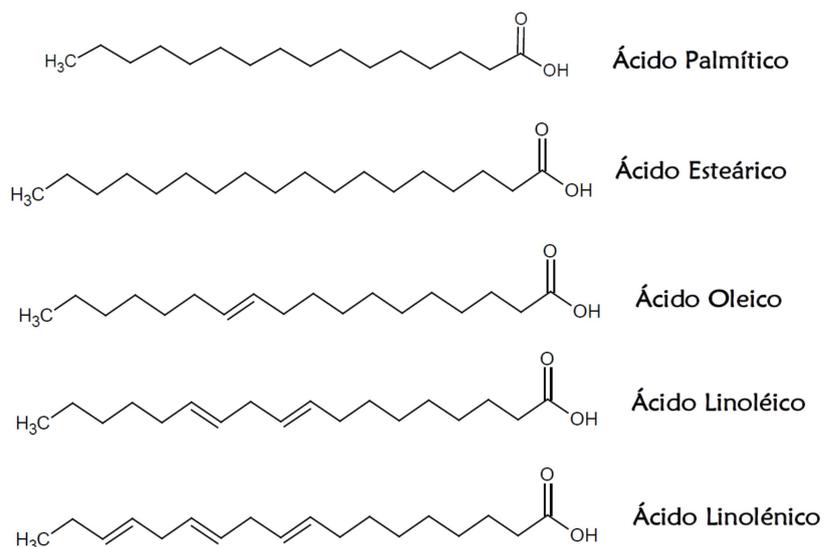


Figura 8.6. estructuras químicas de los ácidos grasos presentes en el aceite de soja.

8.3.2. Análisis del glicerol crudo utilizado en la presente tesis.

En la planta de Biobin S. A. aplican las diferentes normas de calidad y estándares para la determinación de los parámetros del biodiesel y del glicerol crudo. En el caso particular del glicerol crudo, que es nuestro material de estudio, debe cumplir con las especificaciones que se detallan en la **Tabla 8.4.**

Tabla 8.4. Parámetros y métodos de determinación en una muestra de glicerol crudo.

Parámetro	Método	Unidades	Especificaciones	
			Mínima	Máxima
Glicerol	BS5711-3:1979	%	80	--
Cenizas	BS5711-6:1979	%	--	6
Metanol	EN 14110: 2003	%	--	0,5
MONG-Metanol	BS5711-9:1979	%	--	2,5
Agua	ASTM D 6304-07	%	--	13,5
pH	--	--	4,5	--

8.4. Reacción de oxidación del glicerol crudo.

En el laboratorio se realizó la reacción de oxidación del glicerol crudo, denominado GlyC, en las condiciones determinadas en el capítulo 5 de esta Tesis, las cuales fueron 60°C, relación molar Gly/metanol: 4000, pH inicial de reacción de 5, como agente oxidante se colocó una cantidad de H₂O₂ para obtener una concentración de 10v de O₂, la cantidad de catalizador colocada fue de 100 mg, todo siempre con agitación constante a 1300 rpm. La muestra de glicerol crudo, GlyC, entregada por la empresa Biobin S.A. fue analizada para obtener los resultados de los diferentes parámetros necesarios para la evaluación de la misma. Dichos resultados se presentan en la **Tabla 8.5.** donde puede observarse que cumple con los requisitos presentados en la **Tabla 8.4.**

Tabla 8.5. Resultados de los diferentes análisis realizados a las muestras utilizadas en la reacción de oxidación.

Muestra	% glicerol	% cenizas	% MeOH	% MONG*	% humedad	pH
Glicerol Puro	99,50	-	-	-	-	6,20
GlyC	82,00	4,78	0,06	0,90	12,36	4,20

*MONG: materia orgánica no glicerina

Por otro lado, se procedió a colocar 10 gramos del glicerol crudo en una estufa a 110°C durante dos horas y por diferencia de pesada se determinó el contenido de material evaporable, obteniendo una pérdida de peso de 13,50%. Al glicerol crudo así obtenido se lo denominó glicerol crudo seco GlyC_{seco}, al cual también se le realizó la reacción de oxidación en idénticas condiciones mencionadas más arriba. En la **Figura 8.7.** se muestra una foto de las diferentes muestras de glicerol ensayadas. El glicerol puro es de marca Cicarelli, cuyas especificaciones se encuentran en la **Tabla 8.5.**

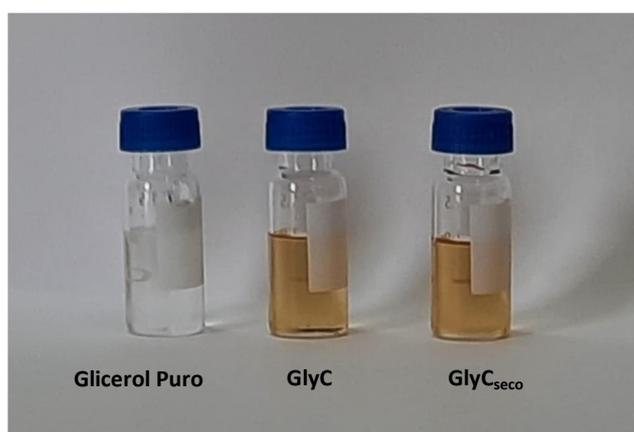


Figura 8.7. Diferentes muestras ensayadas en la reacción de oxidación.

8.4.1. Reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador monometálico Pt/C

Se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador monometálico Pt/C. Posteriormente, se realizó la misma reacción de oxidación con dos catalizadores bimetálicos PtBi_{0.50}/C y PtSn_{0.40}/C.

En la **Tabla 8.6.** puede encontrarse la conversión y selectividad con el catalizador monometálico Pt/C para la reacción de oxidación con glicerol puro y glicerol crudo otorgado por la empresa Biobin S.A.

Tabla 8.6. Conversión y selectividades del catalizador Pt/C.

Catalizador Pt/C	% Conversión ^a	Selectividad ^b				
		DHA	GlyA	TA	GlyHD	Otros
Glicerol Puro	37,0	26,0	57,1	1,7	0,3	14,9
GlyC	39,0	17,4	52,4	-	9,9	20,3

^a máxima conversión alcanzada a 4 horas de reacción.

^b selectividad hallada a 4 horas de reacción.

Observando la **Tabla 8.6.** puede verse que no hubo cambios significativos en la conversión ni en la selectividad al realizarse la oxidación del glicerol puro y del glicerol crudo con el catalizador monometálico. Las conversiones fueron del orden del 37% y con respecto a las selectividades en ambos casos se observó una mayor proporción de GlyA 57,1% para el glicerol puro y 52,4% para el glicerol crudo indicando que la oxidación esta dirigida hacia el oxhidrilo primario del glicerol. Se obtuvo en menor proporción de DHA.

8.4.2. Reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador bimetálico PtBi_{0.50}/C.

Se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador bimetálico PtBi_{0.50}/C teniendo en cuenta que fue el sistema con el que se obtuvo mayor conversión de la serie de catalizadores Pt-Bi, al realizar la oxidación de glicerol puro (Ver Capítulo 6, ítem 6.1.1. Catalizadores Pt/carbón y PtBi_x/C con diferentes relaciones atómicas). Además de la mayor conversión, fue el que presentó mayor selectividad hacia DHA dando un 84,5% para una conversión de 43%. Como ya se ha demostrado con los ensayos de caracterización este catalizador presenta efectos cooperativos entre Pt y Bi que generan selectivamente DHA a partir de glicerol.

En la **Tabla 8.7.** pueden observarse las conversiones del glicerol puro, GlyC y GlyC_{seco}. El glicerol puro comercial y el GlyC dieron conversiones similares, obteniéndose valores de 43,0% y 46,0%, respectivamente. Mientras que el GlyC_{seco} presenta una conversión menor alcanzando un 37,0%.

Tabla 8.7. Conversión de glicerol y selectividades para el catalizador PtBi_{0.50}/C.

Catalizador PtBi _{0.50} /C	% Conversión ^a	Selectividad ^b				
		DHA	GlyA	TA	GlyAD	Otros
Glicerol Puro	43,0	84,5	10,8	4,5	-	0,2
GlyC	46,0	65,3	29,4	-	5,2	0,1
GlyC _{seco}	37,0	90,8	4,4	-	4,8	-
Glicerol Puro + 0,5% Metanol	43,0	47,5	47,5	-	-	5

^a a 4 horas de reacción.

^b selectividad hallada a 4 horas de reacción.

Con respecto a las selectividades halladas se encontró que en los tres casos se obtuvo DHA como producto principal, obteniéndose un 84,5% con glicerol puro, un 65,3% con GlyC y un 90,8% con GlyC_{seco}. Para las tres reacciones el segundo producto obtenido fue el GlyA, aunque la mayor cantidad obtenida fue con GlyC alcanzando un 29,4% de selectividad.

Para poder comprender la disminución de la selectividad hacia DHA en la reacción de oxidación con GlyC se realizó un análisis del glicerol puro con un agregado de 0,50 % de metanol, que es la máxima cantidad permitida para glicerol crudo según la norma española EN 14110: 2020. Pudo observarse que la conversión del Gly se mantuvo a un 43,0% aunque la selectividad a DHA disminuyó a un 47,5%, como se observa en la **Tabla 8.7**. Esto confirma que la presencia de metanol bloquea los sitios activos que direccionan hacia DHA. Esto fue observado también por Sullivan y colaboradores que atribuyeron el cambio de actividad catalítica y de conversión al envenenamiento del catalizador por reactivos o por productos de reacción (Sullivan, J. A., 2014).

Cuando al GlyC se lo sometió a un tratamiento de secado, se observó que la conversión se vio levemente disminuida llegando a un 37,0%, esto puede deberse a un aumento en la concentración de impurezas como MONG, que se presenta como consecuencia de la evaporación de sustancias volátiles. Estas MONGs pueden producir un bloqueo de los sitios activos del catalizador. Con respecto a la selectividad pudo observarse que siguió orientada hacia la oxidación del oxhidrilo secundario obteniendo un 90,8% de DHA. Esto puede deberse a que en el proceso de secado se eliminó el metanol presente en el GlyC. Esto concuerda con el trabajo de Gil y colaboradores (Gil, S., 2013), que atribuyeron el cambio de actividad catalítica y de conversión a la presencia de impurezas como metanol, metóxido de sodio y esteres metílicos. Por otro lado, Skrzynska y colaboradores (Skrzynska E., 2014) observaron una disminución de la conversión del glicerol crudo con respecto al puro y atribuyeron dicha caída en la conversión por el bloqueo de los sitios activos por la presencia de MONG.

8.4.2.1. Conclusiones parciales

Pudo comprobarse que el catalizador PtBi_{0,50}/C es activo y selectivo para la oxidación del glicerol crudo. La oxidación del GlyC otorgado por el laboratorio Biobin

S.A., presentó una conversión similar a la del glicerol puro comercial y se observó en ambos casos una mayor selectividad hacia DHA. La combinación de un mayor contenido superficial de platino y de bismuto, corroborado por XPS, y la evidencia de que sobre este catalizador se han estabilizado compuestos mixtos Pt-Bi en la superficie, hace que el catalizador PtBi_{0,50}/C sea el de mejor performance para la reacción de oxidación del glicerol crudo. Cuando el glicerol crudo se lo somete a un proceso de secado, no muy costoso y de fácil realización, para eliminar el metanol, la selectividad a DHA aumenta llegando a un 90,8%.

8.4.3. Reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador bimetalico PtSn_{0,40}/C

También se procedió a realizar la reacción de oxidación del glicerol crudo con el catalizador PtSn_{0,40}/C. Este catalizador fue preparado por la técnica derivada de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), la cual nos permite controlar las distintas etapas de preparación de los sistemas catalíticos, dando lugar a sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance.

Como pudo observarse en el capítulo 6 de esta Tesis, el promotor Sn tiene una marcada tendencia a dirigir la oxidación del glicerol a DHA ya que en las dos relaciones atómicas Sn/Pt probadas, se obtuvo más del 90% de este producto. Con el catalizador bimetalico de menor relación atómica (relación atómica Sn/Pt= 0,40) se obtuvo una conversión similar al monometálico de alrededor del 37%. Es por esta razón que se probó el catalizador PtSn_{0,40}/C para la oxidación con glicerol crudo.

En la **Tabla 8.8.** puede encontrarse la conversión y selectividad de las reacciones realizadas utilizando el catalizador PtSn_{0,40}/C con glicerol puro y glicerol crudo de la empresa Biobin S.A. Por otro lado, también se ensayó la reacción de oxidación con el glicerol crudo seco, que se preparó tal como fue descrito más arriba en el presente capítulo.

Tabla 8.8. Conversión y selectividades del catalizador PtSn_{0.40}/C.

Catalizador PtSn _{0.40} /C	% Conversión ^a	Selectividad ^b				
		DHA	GlyA	TA	GlyHD	Otros
Glicerol Puro	36,3	96,9	1,9	1,2	-	-
GlyC	38,0	14,2	79,2	-	5,9	0,7
GlyC _{seco}	40,4	24,8	63,6	-	4,1	7,5

^a a 4 horas de reacción.

^b selectividad hallada a 4 horas de reacción.

Puede observarse que con el catalizador bimetálico PtSn_{0.40}/C si bien no hubo cambios significativos en la conversión, tal como se observa en la **Tabla 8.8.** sí lo hubo en las selectividades. Con la oxidación del glicerol puro pudo obtenerse más de un 90% de DHA, pero cuando la reacción se realizó con el glicerol crudo ese porcentaje fue de un 14,2%, obteniéndose 79,2 % de GlyA, indicando que la oxidación se vio favorecida hacia el carbono primario del glicerol. Esto puede deberse a la presencia de impurezas en el glicerol crudo como MONG y metanol. Comparando los resultados obtenidos entre los catalizadores PtBi y PtSn puede verse que hay una diferencia del comportamiento de los promotores que puede deberse a su propia naturaleza y al modo de preparación del catalizador que hace que se comporten de modo diferente.

Los sitios activos de PtSn son mas sensibles al envenenamiento por las impurezas presentes en el glicerol crudo.

Para saber la influencia del metanol en la selectividad, es que se realizó la experiencia con glicerol crudo seco GlyC_{seco}, que debido al método de preparación explicado más arriba, el metanol es eliminado del glicerol crudo. En este caso observamos que la conversión alcanzó un 40% y la selectividad mejoró hacia DHA obteniéndose un 24% y como producto principal se obtiene GlyA con un 63,6%.

8.4.3.1. Conclusiones parciales

Pudo comprobarse que el catalizador PtSn_{0.40}/C es activo para la oxidación del glicerol crudo. La oxidación del GlyC otorgado por el laboratorio Biobin S.A., presentó una conversión similar a la del glicerol puro comercial.

En cuanto a las selectividades, el catalizador PtSn_{0.40}/C presentó un cambio en la selectividad: cuando se lo utilizó con glicerol puro dio mayoritariamente DHA con un

porcentaje mayor al 90%, pero cuando la reacción se probó con glicerol crudo esa selectividad disminuyó alcanzando un 14% de DHA.

Simultáneamente se obtuvo un 79,2% de ácido glicérico. Esto puede deberse a que el catalizador se puede ir envenenando durante la reacción con las impurezas presentes en el glicerol crudo que producen la inhibición de los sitios activos del catalizador que direccionan la oxidación del carbono secundario del glicerol, como puede ser el metanol.

De todas maneras, cuando se realiza un procedimiento simple, como es el secado, para eliminar el metanol, se pudo obtener dos productos valiosos en cantidades apreciables.

8.5. Importancia de los productos obtenidos en la oxidación del glicerol: Dihidroxiacetona (DHA) y Acido glicérico (GlyA).

Con los diferentes catalizadores preparados en la presentes Tesis y ensayados en la reacción de oxidación del glicerol se ha obtenido como producto mayoritario dihidroxiacetona o ácido glicérico. A continuación se informa la importancia de ambos productos, sus posibles aplicaciones y formas de insertarse en el mercado, para así favorecer la elaboración de biocombustibles, mejorando su rentabilidad al dar mayor valor agregado a su subproducto principal, el glicerol.

8.5.1. Dihidroxiacetona (DHA).

Con los autobronceadores, la coloración de la piel se consigue sin que se haya producido su exposición a la radiación solar. Reaccionan con la queratina y otras proteínas de la epidermis. Los productos que desencadenan reacciones de coloración en la piel suelen ser hidroxialdehídos o hidroxicetonas. Entre ellos se destaca muy especialmente la dihidroxiacetona (DHA).

El lugar de actuación de la DHA es el estrato córneo de la piel. La DHA interactúa con las aminas, péptidos y aminoácidos libres de las capas más superficiales de la epidermis, lo que produce la reacción de Maillard. Químicamente, la reacción de Maillard consiste en la reacción de aminoácidos con azúcares, con lo que se obtienen compuestos coloreados. Como consecuencia de esta reacción, la DHA se convierte en

piruvaldehído con eliminación de agua. Posteriormente, la función ceto o aldehído reacciona con la función amina de la queratina de la piel y forma una imina (ketoimina o aldoinmina). Seguidamente, se produce una serie de reacciones complejas, no del todo conocidas, pero que como resultado dan unos polímeros cíclicos y lineales de color dorado o marrón. Estos polímeros son las llamadas «melanoidinas», nombre que responde a la similitud de coloración obtenida con respecto a la melanina. A pesar de que la melanina y las melanoidinas son químicamente muy diferentes, tienen semejanza en ciertas propiedades, especialmente su espectro de absorción (Muñoz, M. J., 2004).

Se ha comprobado que la DHA posee un efecto fotoprotector débil, proporcionando un FPS (factor de protección solar) entre 1,5 y 3,5 (Gilaberte, Y., 2010). Esta fotoprotección está en función de la concentración utilizada o el número de aplicaciones (por ejemplo: DHA al 20% aplicada 1 vez o al 5% aplicada 3 veces proporcionan la misma fotoprotección, un FPS de 1,6) (Faurichou A., 2004). La mayor ventaja de la dihidroxiacetona es que su efecto fotoprotector puede durar hasta una o dos semanas. Es por esta razón, que algunas formulaciones incluyen, además de la DHA, filtros solares no nitrogenados en su formulación, como son, etilhexil metoxicinamato, salicilato de etilhexil, homosalato, 3-benzofenona u octocrileno. Se deben evitar los filtros solares inorgánicos (dióxido de titanio, óxido de cinc y otros óxidos metálicos), ya que inducen a la degradación de la DHA.

Las formulaciones que poseen DHA lo suelen hacer entre un 4-8% dependiendo de la intensidad del efecto bronceador que se pretenda conseguir. A modo de ejemplo, se presenta una posible fórmula de una emulsión aceite en agua (O/W) con filtro solar de este tipo de preparados:

Octil metoxicinamato.....	5,0%
3-Benzofenona.....	2,0%
Estearato de glicerilo.....	8,0%
Cetearil alcohol.....	1,5%
Aceite mineral (parafina líquida).....	3,0%
Triglicéridos caprílicos/cáprico.....	5,0%

Estearoxi dimeticona.....	1,6%
Agua destilada.....	50,2%
Propilenglicol.....	18,5%
Metilparabeno.....	0,15%
Propilparabeno.....	0,05%
Dihidroxiacetona.....	5,0%

Donde, octil metoxicinamato y 3-benzofenona son filtros solares, el estearato de glicerilo es capaz de lubricar la superficie de la piel dejando una apariencia suave y lisa de la misma. Esta lubricación minimizará la pérdida de agua de la piel formando una barrera sobre la superficie. El cetearil alcohol es un emulsionante que espesa los productos cosméticos y los estabiliza al mantener el agua y el aceite juntos. El aceite mineral es la porción oleosa de la emulsión. Los triglicéridos caprílicos/cáprico son unos triglicéridos de cadena mediana que se utilizan como componente en ungüentos, cremas y emulsiones líquidas (Rowe R., 2006). Estearoxi dimeticona actúa como emoliente para ablandar la zona de aplicación. Propilenglicol es un agente hidratante, para ayudar la intensidad del bronceado. Metilparabeno y propilparabeno son los conservantes.

8.5.2. Acido glicérico (GlyA).

El ácido glicérico es un compuesto útil como medicamento debido a su papel como metabolito de la glucólisis en organismos vivos, con lo cual hace nula su toxicidad cuando se lo utiliza.

En la actualidad es utilizado como materia prima para la síntesis de isómeros ópticos para obtener aminoácidos como la L-serina (Teruyuki N., 1989), cisteína y glicina. Si bien los 3 aminoácidos se los conoce como no esenciales se los puede utilizar como precursores en la síntesis de proteínas y enzimas.

La importancia de L-cisteína y de glicina es que forman parte del glutatión, que es un tripéptido, que se encuentra en las células y cuya función es protegerlas de la oxidación. Cabe destacar que para la síntesis de glutatión son necesarios los aminoácidos: glicina, ácido L-glutamínico y L-cisteína.

La serina es uno de los veinte aminoácidos que forman parte de las proteínas. Es un aminoácido no esencial que forma parte del centro activo de muchas enzimas. La serina es precursora de otros aminoácidos como la glicina, cisteína y de fosfolípidos como la fosfatidilserina. Está presente en las vainas de mielina que cubren los nervios situados en el cerebro, sin serina suficiente estas vainas pierden densidad o desaparecen, dando lugar a una incapacidad de los nervios para transmitir los impulsos nerviosos a otras partes del cuerpo.

8.6. Referencias

Faurschou A., Janjua N. R. y Wulf H. C., (2004) Sun Protection Effect of Dihydroxyacetone. *ARCH DERMATOL* Vol 140, 886-887.

Gil, S., Marchena, M., Fernández, C. M., Sánchez-Silva, L., Romero, A., & Valverde, J. L. (2013). Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Applied Catalysis A: General*, 450, 189–203. doi:10.1016/j.apcata.2012.10.024

Gilaberte, Y., & González, S. (2010). Novedades en fotoprotección. *Actas Dermo-Sifiliográficas*, 101(8), 659–672. doi:10.1016/j.ad.2010.04.003

Hejna, A., Kosmela, P., Formela, K., Piszczyk, Ł., & Haponiuk, J. T. (2016). Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 449–475. doi:10.1016/j.rser.2016.08.020

Issariyakul, T., & Dalai, A. K. (2014). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446–471. doi:10.1016/j.rser.2013.11.001

Kondamudi, N., Misra, M., Banerjee, S., Mohapatra, S., & Mohapatra, S. (2012). Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 180–185. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.006

Navas M. B. (2018). Trabajo de Tesis Doctoral: “Estudio de catalizadores sólidos heterogéneos en la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel de segunda generación” <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/68026>.

Morales W. G.; Polich N.; Sequeira A.; Chamorro E.; Herrero E.; (2010), PURIFICACIÓN DE GLICEROL OBTENIDO A PARTIR DE SÍNTESIS DE BIODIESEL DE ACEITE

CRUDO DE ALGODÓN. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol. 14
ISSN 0329-5184

Muñoz, M. J., (2004), Autobronceadores El papel de la dihidroxiacetona OFFARM
VOL 23 NÚM 6, 75-79.

Rowe R., Sheskey P., Owen S. (2006) Handbook of Pharmaceutical Excipients 5
edición ISBN 1 58212 058 7 (USA).

SISA: Sistema de información simplificado agrícola
<https://www.argentina.gob.ar/inase/sisa/informes> Informe de Soja campaña 21/22

Skrzyńska, E., Wondołowska-Grabowska, A., Capron, M., & Dumeignil, F. (2014).
Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction. *Applied
Catalysis A: General*, 482, 245–257. doi:10.1016/j.apcata.2014.06.005

Sullivan, J. A., & Burnham, S. (2014). The selective oxidation of glycerol over model
Au/TiO₂ catalysts — The influence of glycerol purity on conversion and product
selectivity. *Catalysis Communications*, 56, 72–75. doi:10.1016/j.catcom.2014.06.026

Teruyuki N., Yoshinori K., (1989) Japanese Patent 01,168,292.

CAPITULO 9

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

9.1. Conclusiones finales.

El objetivo general planteado para este trabajo de Tesis doctoral fue realizar la valorización del sub-producto principal que se forma en el proceso de producción de biocombustible, el glicerol, mediante reacciones de oxidación en fase líquida.

Para ello se diseñaron diferentes catalizadores heterogéneos para obtener compuestos químicos de mayor valor agregado para así contribuir a la sustentabilidad de la producción del biodiesel.

Todos los catalizadores han demostrado tener una mejor relación promotor/metal para obtener un producto de mayor valor agregado, así:

De la serie de catalizadores Bi/Pt soportado en carbón el catalizador PtBi_{0.50}/C fue quien obtuvo mayor conversión y selectividad a DHA.

De la serie de catalizadores Bi/Pt soportado en γ Al₂O₃ el catalizador PtBi_{0.50}/ γ Al₂O₃ fue quien obtuvo mayor selectividad a DHA.

De la serie de catalizadores Sn/Pt soportado en carbón el catalizador PtSn_{0.40}/C fue quien obtuvo mayor conversión y selectividad a DHA.

De la serie de catalizadores Pb/Pd soportado en γ Al₂O₃ el catalizador PdPb_{0.50}/ γ Al₂O₃ fue quien obtuvo mayor conversión y selectividad a DHA.

Y los catalizadores PtCu_{0.50}/ γ Al₂O₃ y PtPb_{0.50}/ γ Al₂O₃ fueron activos y selectivos a ácido glicérico.

Con respecto a los ensayos con glicerol crudo se obtuvo con el catalizador PtBi_{0.50}/C preferentemente DHA, y además con un proceso de secado simple y no costoso donde se eliminaron impurezas volátiles se pudo obtener mejor selectividad a DHA. Cuando el catalizador PtSn_{0.40}/C fue probado en la reacción oxidación de glicerol crudo se obtuvo como producto principal ácido glicérico.

En todos los casos se obtienen producto de mayor valor agregado ya sea el ácido glicérico que es un compuesto útil como materia prima para la síntesis de isómeros

ópticos para obtener aminoácidos como L-serina, cisteína y glicina. O por la DHA, que es el principio activo que se utiliza en las cremas autobronceantes.

9.2. Perspectivas a futuro.

Concluida esta etapa de estudios, se proyecta continuar con trabajos de investigación que complementen los resultados hasta aquí obtenidos:

- Se plantea la posibilidad de usar otro agente oxidante en vez de H_2O_2 para evitar la desactivación.
- Se podrían usar los mismos catalizadores en otras reacciones de oxidación de interés. En el Laboratorio de Investigación en Biomasa y Medio Ambiente (LIBiMA), se trabajan con materiales provenientes de la biomasa, obteniéndose por ejemplo biolíquidos por pirolisis, que podrían ser probados con estos catalizadores para tratar de obtener productos de mayor valor agregado.
- Se podría profundizar los ensayos con glicerol crudo.
- Se podrían hacer estudios para poder regenerar los catalizadores, ya que han sido reutilizados y se ha comprobado su desactivación.

Anexo I

Resumen de la búsqueda bibliográfica realizada previo al inicio de los trabajos en la presente Tesis.

Esta información fue tomada como punto de partida para seleccionar catalizadores que permitan realizar un aporte original al tema.

Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión (%)	Selectividad y Rendimiento	Referencias
Pt/Carbón	10% GLY, 50°C, pH 2–4, aire (0.1 MPa), 4 h	37	19,4% GlyA 4% DHA	(Kimura H., 1993)
1% Bi-5% Pt/C		95	80% DHA	
5Pt/C		90	55% GlyA	
5Pd/C	10% GLY, 60°C, pH = 7, 5 h	100	70% GlyA 8% DHA	(Garcia R., 1995)
Pt-Bi/C	10% GLY, 60°C, 1200 rpm, aire a 0.75 mL/min	75	37% DHA	(Liang D., 2011) ³
5Pt/C	Catalizador 0.5 g, solución de Gly (0.1 g/mL, 50 mL), 60°C, O ₂ 150 mL/min, 6 h	70.3	66.4% GlyA	
3Pt-Cu/C		81.6	67.0 % GlyA	
5Pt-Cu/C		86.2	70.8 % GlyA	
1Pt/C		33.4	59.3 % GlyA	
1PtCu/C		47.8	62.2 % GlyA	
5%Pt/MWNTs*	Solución de glicerol 0,1 g/mL, 0,5 g de catalizador, relación glicerol/Pt= 445, flujo de O ₂ 150 mL/min, 60°C y 6 horas de reacción.	90.4	68.3% GLyA	(Liang D., 2011)
Pt/C	Catalizador 0.5 g, solución de Gly (0.1 g/mL, 50 mL), 60°C, O ₂ 150 mL/min, 6 h	70.3	9.2% DHA	(Liang, D., (2011) ²
5% Pt-5% Bi/C		91.5	49% DHA	
Pt/NCNT**	50 g de 10% en peso de solución de Gly, 0.1 g catalizador, 60°C, O ₂ 150 mL/min, 600 r/min, 6 h	31.5	60.5% GLyA 11.3% DHA	(Ning, X., 2016).
PtBi ₅ /NCNT**		30,4	55,5 % DHA	
Pt/NCNT+ Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O		29,3	64,4 % DHA	
0,4%Pt/ RII***	50°C, 8hs, relación molar NaOH/Gly = 3, O ₂ = 150 kPa, relación Gly/Metal= 700	75,0	58,0% GlyA	(Sánchez, B. S, 2017).
Pt/C	Glicerol (5 mmol), H ₂ O (10 mL), catalizador(50 mg), glicerol/metal = 1000, Flujo de O ₂ (15 mL/min), 60°C	29,8	56,9% GlyA	(Dou, J., 2016)
Pt ₉ Sn ₁ /C		91	55,4% GlyA	
1Pb-5Pt/AC	90°C, presión = 1 atm, O ₂ = 100 mL/min, relación LiOH/Gly = 1.5, 800 rpm, 2 h	47.6	61.8 % Ac. Láctico	(Zhang, C., 2017)

Pd/CA Pd/Al ₂ O ₃ Pd/TiO ₂ Pd/SiO ₂	T 60°C, pO ₂ 6 bar, glicerol/Pd= 1000, NaOH/glicerol=4, RPM= 800, volumen de reacción 60 mL; glicerol 0,6M, 4 h	100 98 82 44	GlyA producto mayoritario en todos los catalizadores	(Namdeo A., 2016)
AuPt/AC Bi-AuPt/AC	60°C, 5% de Gly, O ₂ 5 mL/min, 80 h	29,2 28	68.3% GlyA 48.1% DHA	(Motta, D., 2018)
Au/Nb ₂ O ₅ AuCu/Nb ₂ O ₅	Microrreactor de 50 mL, relación molar NaOH: glicerol 2:1 o 4:1, 50 mg catalizador, concentración glicerol 0,1M, temperatura 60 o 90°C y agitación a 360 rpm.	49 38	92% GlyA 38,6% GlyA 35% GlyCA 22,8% Form	(Wolski, L. 2019)
Au/Nb ₂ O ₅ Au/V ₂ O ₅ Au/Ta ₂ O ₅ Au/Al ₂ O ₃ Au/C	Glicerol 100 mmol/kg, relación molar NaOH/Gly = 2, T = 60°C, pO ₂ = 6bar, Tiempo=5h, 1500 rpm	67 20 13 28 76	47% GlyA 29% GlyA 6% GlyA 28% GlyA 36% GlyA 7% GlyCA 8% TA	(Sobczak I., 2010)

* MWNTs: Nanotubos de multipared de carbón

** NCNT: Nanotubos de carbón dopados con nitrógeno

*** RII: Resinas de intercambio iónico

Referencias

Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., & Inaya, Y. (1993). Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 96 (2), 217–228. doi:10.1016/0926-860x(90)80011-3

Garcia, R., Besson, M., & Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General*, 127(1-2), 165–176. doi:10.1016/0926-860x(95)00048-8

Liang D., Gao J., Sun H., Chen P., Hou Z., Zheng, X. (2011). Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (3-4), 423–432. doi:10.1016/j.apcatb.2011.05.050

- Liang, D., Cui, S., Gao, J., Wang, J., Chen, P., & Hou, Z. (2011)². Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt-Bi Catalysts under Atmospheric Pressure. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(11-12), 1831–1837. doi:10.1016/s1872-2067(10)60289-6
- Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Wei, Y., & Hou, Z. (2011)³. Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. *Catalysis Communications*, (12), 1059–1062. doi:10.1016/j.catcom.2011.03.019
- Namdeo, A., Mahajani, S. M., & Suresh, A. . (2016). Palladium catalysed oxidation of glycerol—Effect of catalyst support. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 45–56. doi:10.1016/j.molcata.2016.05.008
- Sobczak, I., Jagodzinska, K., & Ziolk, M. (2010). Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. *Catalysis Today*, 158(1-2), 121–129. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.022
- Ning, X., Li, Y., Yu, H., Peng, F., Wang, H., & Yang, Y. (2016). Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *Journal of Catalysis*, 335, 95–104. doi:10.1016/j.jcat.2015.12.020
- Motta, D., Trujillo, F. J. S., Dimitratos, N., Villa, A., & Prati, L. (2018). An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions. *Catalysis Today*, 308, 50–57 doi:10.1016/j.cattod.2017.10.012
- Wolski, L. (2019). Factors affecting the activity and selectivity of niobia-based gold catalysts in liquid phase glycerol oxidation. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2019.07.015
- Zhang, C., Wang, T., & Ding, Y. (2017). One-step synthesis of pyruvic acid from glycerol oxidation over Pb promoted Pt/activated carbon catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(5), 928–937. doi:10.1016/s1872-2067(17)62835-3
- Dou, J., Zhang, B., Liu, H., Hong, J., Yin, S., Huang, Y., & Xu, R. (2016). Carbon supported Pt 9 Sn 1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 78–85. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.007
- Sánchez, B. S., Gross, M. S., & Querini, C. A. (2017). Pt catalysts supported on ion exchange resins for selective glycerol oxidation. Effect of Au incorporation. *Catalysis Today*, 296, 35–42. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.082

Anexo II

Listado de publicaciones y congresos que han surgido del trabajo de la Tesis doctoral.

II.1. Publicaciones:

Faroppa, M. L., Musci, J. J., Chiosso, M. E., Caggiano, C. G., Bideberripe, H. P., Fierro, J. L. G., Casella, M. L. (2016). Oxidation of glycerol with H₂O₂ on Pb-promoted Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1982–1990. doi:10.1016/s1872-2067(16)62531-7

Faroppa, M. L., Alcorta, J. O., Bideberripe, H. P., Siri, G. J., Casella, M. L.; Liquid-Phase Oxidation of Glycerol over a Pt/C Catalyst: Optimization of the Reaction Conditions. *An. Asoc. Quím. Argent.* 105 (2018) 57-68. ISSN: 2545-8655

Se ha enviado el manuscrito titulado: Oxidation of glycerol in base-free aqueous solution using carbon-supported Pt and PtSn catalyst a la revista: *Catalysts*, en abril de 2023. Manuscript ID: catalysts-2368303. Autores: María Laura Faroppa, María Eugenia Chiosso, Juan José Musci, Marco Antonio Ocsachoque, Andrea Beatriz Merlo, Mónica Laura Casella. Se encuentra en proceso de evaluación.

II.2 Congresos:

XXIX Congreso Argentino de Química Centenario de la Asociación Química Argentina. Título del trabajo: OXIDACIÓN DEL GLICEROL CON H₂O₂ EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICO DE PdPb. Autores: María L. Faroppa, Claudia G. Caggiano, Natalia E. Núñez, Juan J. Musci, Damián Marino, Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella. Presentación Poster. Fecha y lugar: Octubre 2012 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

XXIV Congreso Iberoamericano de Catalisis. Federacion Iberoamericana de Sociedades de Catalisis (FISoCat) y la Sociedad Colombiana de Catalisis (SoCCat). Título del trabajo: Oxidación selectiva de glicerol con catalizadores a base de Pd y Pt modificados con cobre. Autores: María L. Faroppa, María Eugenia Chiosso, Juan José

Musci, Claudia G. Caggiano, H. Bideberripe, H. P., Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella. Presentación Poster. Fecha y lugar: Septiembre 2014, Medellín, Colombia.

2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry. Título del trabajo: Oxidation of Glycerol with H₂O₂ on Lead-Promoted Pd/ γ -Al₂O₃ Catalysts. Autores: María L. Faroppa, María Eugenia Chiosso, Juan José Musci, Claudia G. Caggiano, H. Bideberripe, H. P., José L. García Fierro, Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella. Presentación Poster. Fecha y lugar: Octubre 2015 Lisboa, Portugal.

XIX Congreso Argentino de Catálisis 2015. VIII Congreso de Catálisis del Mercosur. Título del trabajo: Catalizadores PdPb/ γ -Al₂O₃ para la oxidación selectiva de glicerol con H₂O₂. Autores: María L. Faroppa, María Eugenia Chiosso, Juan José Musci, Claudia G. Caggiano, H. Bideberripe, H. P., José L. García Fierro, Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella. Presentación Oral. Fecha y lugar: septiembre 2015, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

XXXI Congreso Argentino de Química. Título del trabajo: OXIDACIÓN EN FASE LÍQUIDA DEL GLICEROL: OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN. Autores: María L. Faroppa, Joaquín Octavio Alcorta, H. Bideberripe, Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella. Presentación Poster. Fecha y lugar: Octubre 2016, Ciudad autónoma de Buenos Aires, Argentina.

XX Congreso Argentino de Catálisis 2017 IX Congreso de Catálisis del Mercosur. Título del trabajo: Oxidación de Glicerol sobre catalizadores de Platino soportados en carbón y modificados por bismuto. Autores: María L. Faroppa, Joaquín Octavio Alcorta, H. Bideberripe, Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella. Presentación Oral. Fecha y lugar: noviembre 2017, Córdoba Capital, Argentina.

XXI Congreso Argentino de Catálisis 2019 X Congreso de Catálisis del Mercosur. Título del trabajo: Oxidación del glicerol utilizando catalizadores de Pt/Al₂O₃ modificados con diferentes promotores (Cu, Bi y Pb) Autores: María L. Faroppa, Catalina, Rouillet, H. Bideberripe, Mónica L. Casella. Presentación Oral. Fecha y lugar: Septiembre 2019, Santa Fe Capital, Argentina.

XXII Congreso Argentino de Catálisis 2022. Título del trabajo: Oxidación de glicerol crudo sobre catalizadores de Platino soportados en carbón y modificados por bismuto. Autores: María L. Faroppa, María Eugenia Chiosso, H. Bideberripe, Marco Antonio Ocsachoque, Mónica L. Casella. Presentación Poster. Fecha y lugar: marzo 2022 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

XXIII Congreso Argentino de Catálisis 2023 XI Congreso de Catálisis del Mercosur. Título del trabajo: Oxidación de Glicerol crudo sobre catalizadores de Platino soportados en carbón y modificados por estaño. Autores: Faroppa, María L., Chiosso, María E., Musci, Juan J., Merlo, Andrea B., Ocsachoque, Marco A., Bideberripe, Hernán P., Casella, Mónica L. Presentación a definir. Fecha y lugar: noviembre 2023, Salta Capital, Argentina. El trabajo está en proceso de envío actualmente.