

Efecto de la temperatura de calcinación en la síntesis de óxidos cuaternarios de Cu-Zn-Mg-Al para la valorización de glicerol

Effect of calcination temperature on the synthesis of Cu-Zn-Mg-Al quaternary oxides for the valorization of glycerol.

Presentación: 07/09/2023

Dalma Sofía Argüello

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba
darguello@frc.utn.edu.ar

Karen Daiana Santos

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba
ksantos@frc.utn.edu.ar

Griselda Alejandra Eimer

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba
geimer@frc.utn.edu.ar

Nancy Florentina Bálsamo

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba
nbalsamo@frc.utn.edu.ar

Mónica Elsie Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba
mcrivello@frc.utn.edu.ar

Resumen

Catalizadores de óxidos mixtos denominados OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T_z se sintetizaron mediante descomposición térmica controlada a distintas temperaturas de calcinación (*z*) a partir de un precursor del tipo hidróxido doble laminar (HDL). Los óxidos mixtos fueron evaluados en la reacción de transesterificación entre glicerol y carbonato de dimetilo para la obtención de carbonato glicerol. El HDL se obtuvo mediante co-precipitación para la cual se utilizó una relación M/Al = 3 (M = Cu + Zn + Mg) y un contenido de 15 % at. de Cu y 25 % at. de Zn, con respecto a M. Los materiales se caracterizaron por DRX, MP-AES, EDS, adsorción-desorción de N₂, TPD-CO₂ y SEM. Se investigó la influencia de la temperatura de calcinación sobre el rendimiento catalítico. Se obtuvieron conversiones de glicerol de un 95 % y 96 %, 90 % y 48 % en el OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T₄₅₀, OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T₅₅₀, OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T₆₅₀ y OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T₇₅₀, respectivamente. Las actividades catalíticas pudieron correlacionarse exitosamente con las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales.

Palabras clave: Hidróxido doble laminar, Óxidos mixtos, Glicerol, Carbonato de glicerol.

Abstract

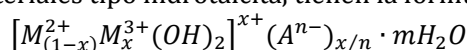
OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T_z mixed oxide catalysts were prepared by controlled thermal decomposition at different calcination temperatures from a layered double hydroxide (LDH) precursor. The mixed oxides were evaluated in the transesterification reaction between glycerol and dimethyl carbonate to obtain glycerol carbonate. LDH with M/Al

ratio =3 ($M = \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Mg}$) and a content of 15 at. % of Cu and 25% at. of Zn, with respect to M, was obtained by coprecipitation. The solids were characterized by XRD, MP-AES, EDS, N_2 adsorption-desorption, TPD- CO_2 and SEM. The influence of calcination temperature on the catalytic performance was investigated. Glycerol conversions of 95%, 96%, 90% and 48% were obtained in OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450, OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T550, OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T650 and OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750, respectively. The catalytic activities could be successfully correlated with the physicochemical properties of the materials.

Keywords: Layered double hydroxide, Mixed oxides, Glycerol, Glycerol carbonate.

Introducción

Los HDL son materiales laminares de la familia de las arcillas aniónicas y se pueden encontrar en la naturaleza o sintetizarse en el laboratorio. Su estructura es similar a la brucita, la cual consiste en el apilamiento de láminas de octaedros de hidróxido de magnesio, cuyos iones magnesio están coordinados octaédricamente a seis grupos hidroxilo. En el caso de la hidrotalcita (HT), la sustitución parcial de los iones Mg^{2+} por iones Al^{3+} proporciona cargas positivas a las láminas tipo-brucita que se compensan con aniones carbonato localizados en la región interlamina. Los HDL, también conocidos como materiales tipo hidrotalcita, tienen la fórmula general:



donde M^{2+} (Mg) y M^{3+} (Al) representan iones divalentes y trivalentes, respectivamente. A es el anión compensador de cargas que se ubica en el espacio interlamina junto con m moléculas de agua. El valor de x puede variar entre 0,17 y 0,33 (Cavani y col., 1991). Los iones Mg pueden ser reemplazados isomórficamente por otros cationes divalentes de radio iónico similar, como por ejemplo los iones de metales de transición. La composición y naturaleza de los cationes y aniones que forman parte de la estructura modifican las propiedades de los HDL. La preparación de dichos materiales resulta reproducible y relativamente económica, lo cual continúa promoviendo su investigación (Bukhtiyarova y col., 2019). Los óxidos metálicos mixtos (OMM) obtenidos por descomposición térmica de los HDL exhiben una gran viabilidad para ser empleados como materiales catalíticos en fase heterogénea. Dichos materiales poseen una alta dispersión de las fases activas, estabilidad térmica, elevadas áreas superficiales y adecuadas propiedades básicas superficiales debido a la combinación de diferentes fases en la red de los OMM que proporcionarían un óptimo rendimiento catalítico.

En búsqueda de continuar con el avance de la sostenibilidad medioambiental, los biocombustibles han captado gran relevancia a nivel mundial porque pueden obtenerse a partir de diversas materias primas renovables. En particular, la industria del biodiesel genera cantidades significativas de glicerol, el cual resulta ser un importante subproducto. Por lo tanto, el beneficio económico se asocia a la transformación del glicerol en productos químicos de mayor valor agregado y de esta manera se lograría hacer más redituable la industria del biodiesel (Ferrari y col., 2022). Se han investigado varias vías para convertir el glicerol en productos químicos más valiosos (Bálsamo y col., 2020), de los cuales se destaca el carbonato de glicerol (CG) (Ji, 2019). El CG posee un alto punto de ebullición, baja toxicidad, adecuada biodegradabilidad, baja tasa de evaporación e inflamabilidad, así como una alta capacidad de hidratación que permiten su uso como agente humectante para arcillas cosméticas o como solvente para productos medicinales activos y de cuidado personal. Además, se utiliza como un nuevo solvente, en particular en baterías de litio, también como surfactante y monómero para la generación de polímeros.

En este trabajo se presenta el estudio de la influencia de distintas temperaturas de calcinación sobre un precursor HDL cuaternario de Cu-Zn-Mg-Al para generar diversas fases de óxidos en los OMM. Los óxidos mixtos se evaluaron catalíticamente en la transesterificación entre glicerol y carbonato de dimetilo para producir carbonato de glicerol, por lo tanto, se relacionarán las propiedades fisicoquímicas de los materiales con el rendimiento a carbonato de glicerol.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

El HDL se sintetizó mediante el método de co-precipitación mezclando soluciones acuosas. La solución A contenía nitrato de cobre 0,11 M ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinc 0,18 M ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de magnesio 0,43 M ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de aluminio 0,24 M ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). La relación atómica entre los cationes divalentes

y trivalentes en la solución fue de 3:1. La relación atómica Cu:Zn:Mg:Al fue de 0,45:0,75:1,80;1,00, es decir, se incorporó un 15 % atómico de Cu y un 25 % atómico de Zn con respecto a todos los metales divalentes (Mg, Cu y Zn). Por otro lado, se preparó una solución (B) de Na₂CO₃ 0,12 M y otra solución (C) de NaOH 2 M para propiciar la precipitación. Posteriormente, las soluciones A, B y C se pusieron en diferentes buretas y se añadieron gota a gota simultáneamente a un vaso de precipitados que contenía una pequeña cantidad de agua destilada y se mantuvo a un pH de 10 bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Una vez terminado el goteo, se mantuvo en agitación continua durante 4 h para garantizar la formación de la estructura. Luego, se dejó envejecer la solución durante 18 h a temperatura ambiente. Finalizado el envejecimiento, el sólido se filtró al vacío, mientras se lavó continuamente con agua destilada hasta alcanzar un valor de pH = 7, con el propósito de extraer los iones que no formaron parte de la estructura. Luego dicho sólido se secó a 110 °C durante 12 h para eliminar la mayor cantidad de agua y posteriormente fueron mortereados hasta obtener el sólido en polvo. Este material exhibió un color celeste claro. Finalmente, los OMM se obtuvieron calcinando el precursor a distintas temperaturas: 450 °C, 550 °C, 650 °C y 750 °C durante 9 h (velocidad de calentamiento 3 °C min⁻¹). Los colores de los materiales cambiaron de celeste en el precursor a verde-amarillento en los materiales calcinados. El precursor se denominó HDL-Cu₁₅Zn₂₅ y los óxidos mixtos se designaron OMM-Cu₁₅Zn₂₅-Tz, donde z indica la temperatura de calcinación. La Tabla 1 resume los parámetros nominales de síntesis.

Muestra	Cu [% at.]	Zn [% at.]	Mg [% at.]	Al [% at.]	M/Al ^a
OMM-Cu ₁₅ Zn ₂₅ -Tz	11,25 (15) ^b	18,75 (25)	45,00 (60)	25,00	3,00

Tabla 1: Parámetros nominales de síntesis.

^a M = Cu + Zn + Mg.

^b Los valores entre paréntesis indican el porcentaje atómico de Cu o Zn con respecto a M.

Caracterización fisicoquímica de los materiales

El análisis elemental de las muestras se realizó mediante espectrometría de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES) en un equipo Agilent 4200 (Agilent, EE. UU.). Las muestras fueron tratadas previamente con digestión ácida, según el método US EPA 3052A.

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina y las fases presentes utilizando un difractómetro X'Pert Pro-PANalytical equipado con radiación CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los difractogramas se recogieron en un rango de 2θ de 4 a 70° con un paso de 0,03 y 4,5 s/paso. Las fases cristalinas se analizaron utilizando el software PANalytical X'pert High Score con referencia de la base de datos del Centro Internacional para Datos de Difracción/Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvo (ICDD/JCPDS). El tamaño de los cristalitas se estimó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer: $D = (K\lambda)/(\beta \cos\theta)$. D es el tamaño de cristallito, K es la constante de Scherrer (0,94), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, θ es el ángulo de dispersión de la reflexión principal y β es el ancho total de la reflexión a la mitad del máximo (FWHM).

El área superficial específica de los materiales y las características de los poros de los materiales calcinados se determinaron mediante análisis de sorción de N₂ a -196 °C utilizando un equipo ASAP 2020 Plus 2.0 (Micromeritics, EE. UU.). Se aplicó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para estimar el área superficial. Los tamaños de poro y volúmenes de poro se obtuvieron a partir del análisis de la rama de desorción de las isotermas mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

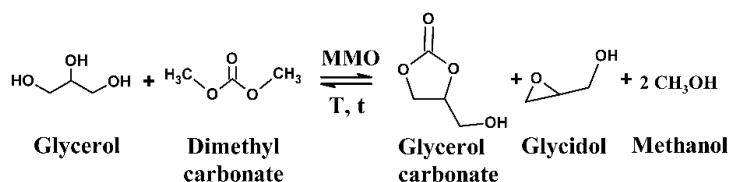
La basicidad superficial de los óxidos se estudió mediante desorción a temperatura programada con CO₂ como molécula sonda (DTP-CO₂), utilizando un equipo Chemisorb 2720 (Micromeritics, USA). Las muestras fueron pre-tratadas en flujo de N₂ (20 mL min⁻¹) a 150 °C durante 30 min. Luego, se saturaron con la corriente de la molécula sonda de CO₂ (50 mL min⁻¹) a 80 °C por 1 hora y posteriormente se purgaron con flujo de He (20 mL min⁻¹) a 100 °C por 45 min para eliminar las moléculas fisisorbidas de CO₂. Los perfiles de desorción se registraron en un rango de 80 a 950 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en flujo de He (50 mL min⁻¹) y el CO₂ desorbido se monitoreó con un detector de conductividad térmica.

Las morfologías de los materiales calcinados se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) en un equipo Sigma-ZEISS equipado con un analizador de rayos X de energía dispersiva (EDS, Oxford AZTec). Las muestras fueron metalizadas con Au/Pd en proporción 70/30 en peso.

Reacción catalítica

Las reacciones de transesterificación entre glicerol y dimetilcarbonato (Esquema 1) se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de vidrio (20 mL) sumergido en un baño termostático equipado con un sistema condensador y agitado

magnéticamente. Se agregaron al reactor 12 mmol de glicerol (Gly), 24 mmol de carbonato de dimetilo (DMC) y 7,5 % en peso de catalizador con respecto a la masa de Gly en ausencia de disolventes. La mezcla de reacción se calentó a 85 °C en el baño termostatzado y se mantuvo a esta temperatura durante 270 min con agitación, debido a que se registró la máxima conversión de Gly en dicho período de tiempo. Finalizado el tiempo de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, se añadió metanol para cromatografiar y se separó el catalizador por centrifugación seguido de filtración. El sólido recuperado se lavó con metanol, se secó a 120 °C y se calcinó a la temperatura correspondiente para posteriores estudios de estabilidad del catalizador. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 7820A equipado con una columna capilar (HP-20M, 25 m x 0,20 mm x 0,20 µm) y un detector de ionización de llama. Se añadió ciclohexanol como estándar interno en las mezclas de reacción para la cuantificación.



Esquema 1. Síntesis de CG a partir de glicerol y DMC.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica de los materiales.

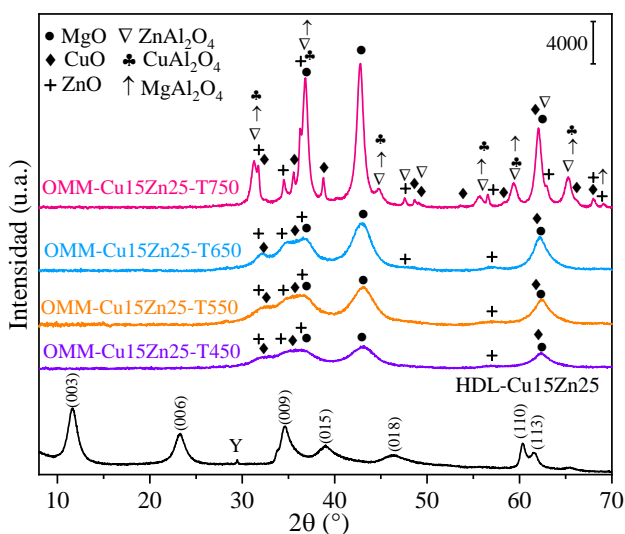
La composición metálica del OMM-Cu15Zn25-Tz obtenido a diferentes temperaturas de calcinación se presenta en la Tabla 2. La composición metálica obtenida por MP-AES en los OMM se consideró la misma dado que dicha técnica analiza el bulk. Las relaciones M/Al de todos los materiales, obtenidas por EDS, fueron mayores que los valores por MP-AES, lo cual indicaría que cerca de la superficie se produjo un enriquecimiento de M (M = Cu + Zn + Mg) y una disminución de Al con respecto al bulk (MP-AES) de los materiales. Siguiendo con el análisis por EDS, los contenidos de Mg fueron mayores en todas las temperaturas de calcinación con respecto al bulk; los contenidos de Zn en los OMM-Cu15Zn25-T450, T550 y T650 fueron menores que en el bulk, excepto en el OMM-Cu15Zn25-T750 cuyo contenido de Zn fue similar tanto por EDS como por MP-AES.

OMM	Técnica	Cu [% at.]	Zn [% at.]	Mg [% at.]	Al [% at.]	M/Al ^a
OMM-Cu15Zn25-T450	MP-AES	11,48	22,76	41,22	24,55	3,07
	EDS	13,38	19,44	45,51	21,67	3,62
OMM-Cu15Zn25-T550	MP-AES	11,48	22,76	41,22	24,55	3,07
	EDS	11,50	19,50	48,79	20,22	3,95
OMM-Cu15Zn25-T650	MP-AES	11,48	22,76	41,22	24,55	3,07
	EDS	10,73	18,16	50,84	20,28	3,93
OMM-Cu15Zn25-T750	MP-AES	11,48	22,76	41,22	24,55	3,07
	EDS	11,20	23,02	43,40	22,37	3,47

Tabla 2: Composición metálica del OMM-Cu15Zn25 obtenido a distintas temperaturas de calcinación.

Los patrones de difracción de rayos X del HDL-Cu15Zn25 y los OMM-Cu15Zn25-Tz se muestran en la Fig. 1. Los parámetros cristalográficos se enumeran en la Tabla 3. El difractograma del HDL-Cu15Zn25 demostró la síntesis exitosa de la estructura del precursor debido a la presencia de las reflexiones típicas de estos materiales a valores de 2θ de 11, 23, 35, 39, 46, 60 y 62° que corresponden a los planos cristalinos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113), respectivamente (Argüello y col., 2022). También se puede deducir que los cationes Cu²⁺ y Zn²⁺ reemplazaron isomórficamente a los cationes Mg²⁺ en las capas tipo brucita, debido a que los radios iónicos del Cu²⁺ (0,69 Å) y Zn²⁺ (0,74 Å) son similares al del Mg²⁺ (0,72 Å). El OMM-Cu15Zn25-T450 exhibió amplias reflexiones que revelarían un carácter principalmente amorfo. Se observaron las reflexiones características correspondientes a la fase de MgO en valores de 2θ de 37°, 43° y 62° (JCPDS 00-001-1235). Además, las reflexiones principales de la fase de ZnO, que no se solaparon con las señales del MgO, se observaron en ángulos de 2θ de 32, 34 y 36° (JCPDS 00-001-1136). Asimismo, las reflexiones de la fase de CuO (JCPDS 00-002-1041) se ubicaron aproximadamente en las mismas posiciones que

las reflexiones de las fases mencionadas. La ausencia de reflexiones características del óxido de aluminio (Al_2O_3) sugirió su presencia en forma amorfa y/o que tuvo un tamaño de cristalito más pequeño que el límite de detección del equipo (Fu y col., 2021). Con el aumento de la temperatura de calcinación, a 550 y 650 °C, se desarrolló una mejora gradual de la cristalinidad. Se observó un incremento en la intensidad de las líneas de difracción correspondientes a las fases de los óxidos de MgO, CuO, ZnO lo cual evidenció una mejora de la cristalinidad y el crecimiento de los cristales de las fases mencionadas. El material calcinado a 750 °C mostró fases muy cristalinas del MgO, CuO y ZnO junto con la aparición adicional de las fases de espinelas de CuAl_2O_4 (JCPDS 00-001-1153), ZnAl_2O_4 (JCPDS 00-001-1146) y MgAl_2O_4 (00-001-1154). El parámetro de celda (a) y la estimación del tamaño de cristalito (D) se calcularon según la reflexión (200) de la fase de MgO y aplicando la ecuación de Scherrer (Tabla 3) (de Souza Rossi y col., 2019). El parámetro de celda aumentó ligeramente con el incremento de la temperatura de calcinación. El tamaño de cristalito aumentó pronunciadamente de 28,8 Å hasta 105,2 Å con el aumento de la temperatura de calcinación de 450 °C hasta 750 °C, respectivamente.



OMM	a [Å]	D [Å]
OMM-Cu15Zn25-T450	4,202	28,8
OMM-Cu15Zn25-T550	4,201	32,3
OMM-Cu15Zn25-T650	4,215	37,2
OMM-Cu15Zn25-T750	4,229	105,2

Tabla 3: Parámetros cristalográficos de los OMM-Cu15Zn25-Tz.

Fig. 1. DRX del HDL-Cu15Zn25 y de los OMM-Cu15Zn25-Tz. Y: señal del portamuestra.

Las áreas superficiales, diámetros y volúmenes de poro de los OMM-Cu15Zn25-Tz se enumeran en la Tabla 4. El área superficial disminuyó gradualmente de 201 m^2g^{-1} a 163 m^2g^{-1} en el OMM-Cu15Zn25-T450 y OMM-Cu15Zn25-T650, respectivamente, mientras que se produjo una pronunciada caída del área superficial en el OMM-Cu15Zn25-T750 (78 m^2g^{-1}). La disminución del área superficial, cuando la temperatura de calcinación aumenta hasta 750 °C, se podría atribuir al incremento de la cristalinidad de las fases presentes en los óxidos mixtos y a la sinterización de las partículas según los difractogramas que fueron analizados anteriormente (Fig. 1) (Răciulete y col., 2018).

Las Fig. 2-a y Fig. 2-b muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución del tamaño de los poros, respectivamente, de los OMM-Cu15Zn25-Tz. Conforme con la clasificación IUPAC, para cada una de las temperaturas de calcinación, el material exhibió isotermas tipo IV con bucles de histéresis H3 lo que indicaría el predominio de mesoporos. Las formas de las histéresis indicaron que los poros serían tipo rendijas formadas por el colapso de las capas durante el tratamiento térmico. El volumen de nitrógeno adsorbido disminuyó significativamente en el OMM-Cu15Zn25-T750 en consonancia con su menor área superficial. La mesoporosidad fue confirmada por la distribución del tamaño de los poros según la Fig. 2-b (Marimuthu y col., 2018; Rizescu y col., 2020). Según la estimación por el método BJH, todos los materiales presentaron distribuciones de tamaños de poros bastante estrechas y uniformes, lo cual indicó la presencia de varios tamaños de poros que se extendieron en la región de mesoporos (hasta 50 nm aproximadamente). Se observó una tendencia opuesta en los diámetros del poro y las áreas superficiales a las distintas temperaturas de calcinación. Los diámetros de poros aumentaron junto con el incremento de la temperatura de calcinación de 19,9 nm hasta 33,8 nm en el OMM-Cu15Zn25 obtenido por calcinación a 450 °C y 750 °C, respectivamente. Esto estuvo en concordancia con el desplazamiento del ciclo de histéresis del OMM-Cu15Zn25-T750 hacia un valor de P/P° más alto, así como un intervalo de distribución del diámetro de poro más amplio. Los volúmenes de poro se mantuvieron casi iguales en valores de 1,11 cm^3g^{-1} a 1,18 cm^3g^{-1} a las temperaturas de calcinación de 450 y 650 °C, respectivamente, mientras que disminuyó significativamente en el material calcinado a 750 °C (0,83 cm^3g^{-1}).

Se llevaron a cabo estudios de desorción de CO₂ a temperatura programada para comprender la fuerza y distribución de la basicidad superficial de los materiales cuyos perfiles se muestran en la Fig. 2-c. La cuantificación de los tipos de sitios básicos se presenta en la Tabla 4.

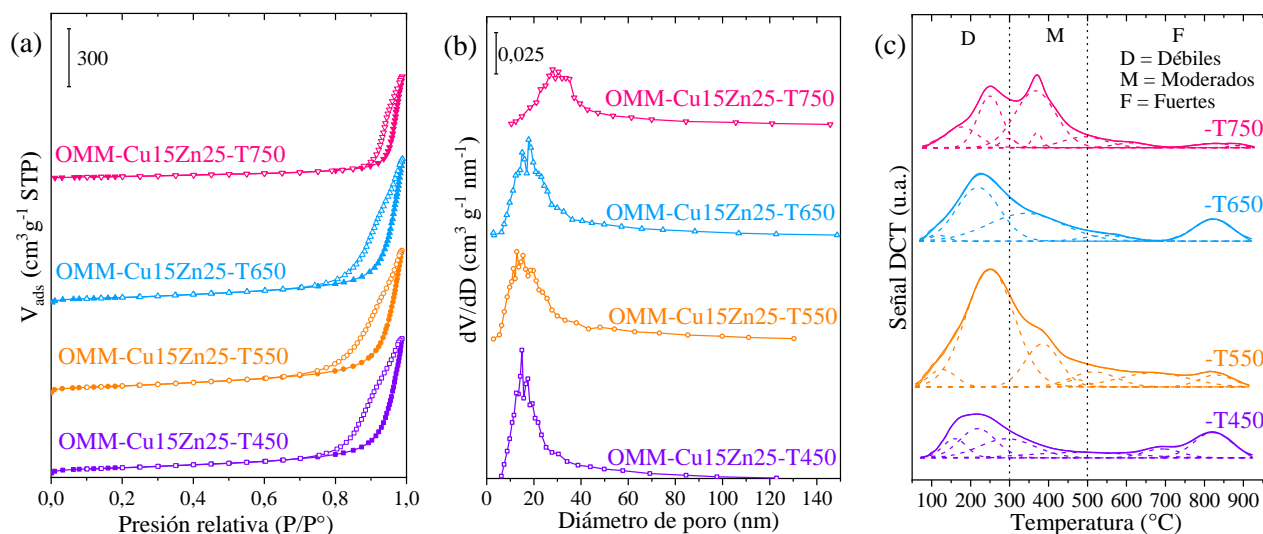


Fig. 2. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂, (b) distribuciones de tamaño de poro y (c) perfiles de DTP-CO₂ de los OMM-Cu15Zn25-Tz.

OMM-Cu15Zn25-	Área superficial [m ² g ⁻¹]	Diámetro de poro [nm]	Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]	Sitios básicos [mmol g ⁻¹]			
				Débiles	Moderados	Fuertes	Total
-T450	201	19,9	1,11	0,42	0,29	0,52	1,24
-T550	190	20,0	1,11	1,73	0,42	0,63	2,77
-T650	163	22,2	1,18	0,68	0,58	0,30	1,56
-T750	78	33,8	0,83	0,55	0,72	0,23	1,49

Tabla 4. Parámetros texturales y propiedades básicas de los OMM-Cu15Zn25-Tz.

Los perfiles de desorción se deconvolucionaron y se distinguieron tres regiones principales de 50-300 °C, 300-500 °C y 500-950 °C, asociadas con sitios básicos débiles, moderados y fuertes, respectivamente. Los sitios básicos débiles corresponden a los grupos OH⁻ superficiales atribuidos principalmente a carbonatos residuales que persistieron después de la calcinación (Rizescu y col., 2020). Los sitios básicos moderados se atribuyen a los pares de iones de Mⁿ⁺-O²⁻. Los sitios básicos fuertes se asocian con aniones O²⁻ aislados de baja coordinación. Otros autores reportaron que la reacción de transesterificación entre el glicerol y el dimetilcarbonato está supeditada principalmente a la distribución de la basicidad, en donde los sitios básicos fuertes inducirían la conversión de glicerol y los sitios básicos moderados podrían influir en el rendimiento a carbonato de glicerol (Parameswaram y col., 2018). De esta manera, la basicidad del catalizador juega un rol clave en la transesterificación entre el glicerol y el dimetilcarbonato debido a que una fuerza adecuada de los sitios básicos es esencial para extraer el protón del grupo hidroxilo primario del glicerol y mejorar la nucleofilicidad de esta molécula (Ji, 2019). De acuerdo con la Tabla 4, los OMM-Cu15Zn25-T450 y OMM-Cu15Zn25-T750 presentaron 0,29 mmol g⁻¹ y 0,72 mmol g⁻¹ de sitios básicos moderados, respectivamente, es decir que la cantidad de sitios básicos moderados aumentó con el aumento de la temperatura de calcinación. Además, el OMM-Cu15Zn25-T550 presentó la mayor cantidad de sitios básicos fuertes (0,63 mmol g⁻¹) y totales.

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtuvieron micrografías que reflejan la morfología del OMM-Cu15Zn25 calcinado a diferentes temperaturas (Fig. 5). Todos los materiales exhibieron estructuras similares de láminas intercaladas entre sí que formaron “rosetas”. Esta morfología estuvo en concordancia con resultados informados previamente por otros autores. A partir de 650 °C se produjeron cambios evidentes en las morfologías superficiales puesto que los bordes de las estructuras de las láminas comenzaron a colapsar gradualmente. Este efecto se hizo más pronunciado en la muestra obtenida por calcinación a 750 °C cuya morfología también reveló un marcado

grado de aglomeración (Shen y col., 2017). Estos cambios morfológicos estuvieron en concordancia con la notable reducción del área superficial en el OMM-Cu15Zn25-T750 (Tabla 4).

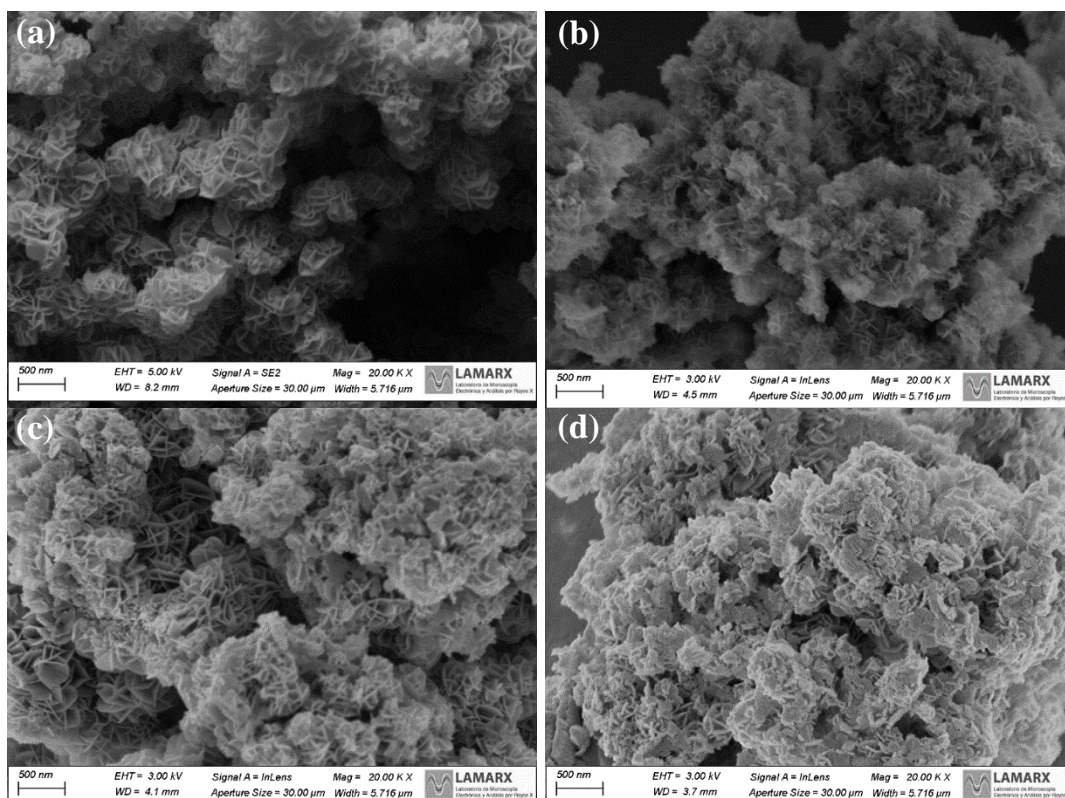


Fig. 5. Micrografías SEM de: (a) OMM-Cu15Zn25-T450; (b) OMM-Cu15Zn25-T550; (c) OMM-Cu15Zn25-T650 y (d) OMM-Cu15Zn25-T750.

Influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica.

Se investigó la actividad catalítica del OMM-Cu15Zn25-Tz (Tabla 5). La conversión de glicerol aumentó hasta un 96,3 % a una temperatura de calcinación de 550 °C y luego disminuyó de manera significativa hasta 48,2 % cuando se lo calcinó a 750 °C. Con el aumento de la temperatura de calcinación se logró un incremento en la selectividad a carbonato de glicerol y una disminución de la selectividad a glicidol. Los OMM-Cu15Zn25 obtenidos por calcinación a 450, 550 y 650 °C mostraron un rendimiento a CG de 81,9 %, 84,4 % y 85,5%, respectivamente, lo cual resultó en una actividad catalítica similar en comparación con el material calcinado a 750 °C que presentó una disminución significativa en el rendimiento a CG (48,2 %).

OMM	Conversión de Gly [%]	Selectividad a CG [%]	Selectividad a GD [%]	Rendimiento a CG [%]
OMM-Cu15Zn25-T450	95,3	85,9	14,1	81,9
OMM-Cu15Zn25-T550	96,3	87,6	12,4	84,4
OMM-Cu15Zn25-T650	89,6	95,4	4,6	85,5
OMM-Cu15Zn25-T750	48,2	100,0	0,0	48,2

Tabla 5. Actividades catalíticas de los OMM-Cu15Zn25-Tz.

Conclusiones

Se sintetizó exitosamente un precursor HDL-Cu15Zn25. Los OMM-Cu15Zn25-Tz obtenidos por calcinación del precursor a diferentes temperaturas mostraron un incremento en la cristalinidad de las fases de MgO, ZnO, CuO, así como un aumento del tamaño de cristalito, según el análisis por DRX. El difractograma del OMM-Cu15Zn25-T750 presentó una notable diferencia debido a la aparición de las estructuras espinela junto a un marcado grado de cristalización de las fases. Con relación a las propiedades texturales, los OMM-Cu15Zn25-T450, -T550 y -T650

presentaron las mayores áreas superficiales y el OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 mostró una evidente disminución de la misma. Cuando se investigó la basicidad superficial se observó una relación entre la cantidad de sitios básicos fuertes y la conversión del glicerol. Así, los OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450, T550 y T650 presentaron elevadas conversiones de glicerol. El aumento de la temperatura de calcinación provocó un incremento de la cantidad de sitios básicos moderados que mejoraron la selectividad a CG. En cuanto al análisis por SEM, la morfología bien definida en forma de placas de los OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450, T550 y T650 implicaría una superficie expuesta del catalizador más apropiada para que se adsorban y ubiquen adecuadamente los reactivos lo cual se manifestó en la elevada actividad catalítica obtenida a estas tres temperaturas de calcinación. La superficie considerablemente aglomerada del OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 resultó desfavorable para la interacción entre reactivos-catalizador.

Referencias

- Argüello, D., Bálsamo, N., Eimer, G. (2022). Mixed oxides from calcined layered double hydroxides for glycerol carbonate production to contribute to the biodiesel economy. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4, 1027152. doi: 10.3389/fceng.2022.1027152.
- Bálsamo, N., Mendieta, S., Heredia, A., Crivello, M. (2020). Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Molecular Catalysis*, 481, 110290. doi: 10.1016/j.mcat.2019.01.010.
- Bukhtiyarova, M. V., Nuzhdin, A. L., Bukhtiyarov, A. V., Kardash, T. Y., Romanenko, A. V., (2019). Cu layered double hydroxides as catalysts for N-methylation of p-anisidine : Influence of synthesis conditions. *Catalysis Communications*, 127, 39-44. doi: 10.1016/j.catcom.2019.05.004.
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173-301. Elsevier Science Publishers.
- de Souza Rossi, J., Perrone, O. M., Siqueira, M. R., Volanti, D. P., Gomes, E., Da-Silva, R., Boscolo, M. (2019). Effect of lanthanide ion doping on Mg-Al mixed oxides as active acid-base catalysts for fatty acid ethyl ester synthesis, *Renewable Energy*, 367-372. doi: 10.1016/j.renene.2018.10.038.
- Ferrari, L., Tuler, F., Promancio, E., Gusé, L., Touza, D. G., Casas, C., Comelli, R. A. (2022). Glycerol as raw material to an Argentinian biorefinery. *Catalysis Today*, 394-396, 247-255. doi: 10.1016/j.cattod.2021.09.005.
- Fu, X., Ren, X., Shen, J., Jiang, Y., Wang, Y., Orooji, Y., Xu, W., Liang, J. (2021). Synergistic catalytic hydrogenation of furfural to 1,2-pentanediol and 1,5-pentanediol with LDO derived from CuMgAl hydrotalcite. *Molecular Catalysis*, 499, 111298. doi: 10.1016/j.mcat.2020.111298.
- Ji, Y. (2019). Recent Development of Heterogeneous Catalysis in the Transesterification of Glycerol to Glycerol Carbonate. *Catalysts*, 9, 581. doi: 10.3390/catal9070581.
- Marimuthu, M., Marimuthu, P., Ashok, A. K., Palanivelu, S., Rajagopalan, V. (2018). Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, 460, 53-62. doi: 10.1016/j.mcat.2018.09.002.
- Parameswaram, G., Rao, P. S. N., Srivani, A., Rao, G. N., Lingaiah, N. (2018). Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate, *Molecular Catalysis*, 451, 135-142. doi: 10.1016/j.mcat.2017.12.006.
- Răciulete, M., Layrac, G., Papa, F., Negrilă, C., Tichit, D., Marcu, I. C. (2018). Influence of Mn content on the catalytic properties of Cu-(Mn)-Zn-Mg-Al mixed oxides derived from LDH precursors in the total oxidation of methane, *Catalysis Today*, 306, 276-286. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.013.
- Rizescu, C., Sun, C., Popescu, I., Urdă, A., Da Costa, P., Marcu, I. C. (2020). Hydrodeoxygenation of benzyl alcohol on transition-metal-containing mixed oxides catalysts derived from layered double hydroxide precursors. *Catalysis Today*, 366, 235-244. doi: 10.1016/j.cattod.2020.04.055
- Shen, L. L., Xia, K., Lang, W. Z., Chu, L. F., Yan, X., Guo, Y. J. (2017). The effects of calcination temperature of support on PtIn/Mg(Al)O catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Chemical Engineering Journal*, 324, 336-346. doi: 10.1016/j.cej.2017.05.058.