

Síntesis innovadora y caracterización de catalizadores silíceos a partir de fuentes renovables

Innovative synthesis and characterization of silica catalysts from renewable sources

Presentación: 06/10/2023

Marina Palacios

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN- CONICET, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
marinap41@outlook.com

Paola Carraro

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN- CONICET, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
paocarraro@gmail.com

Marcelo Domine

Instituto de Tecnología Química (UPV - CSIC), Avda. Los Naranjos S/N - 46022, Valencia, España.
mdomine@itq.upv.es

Eliana Vaschetto

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN- CONICET, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
elivaschetto@hotmail.com

Griselda Eimer

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN- CONICET, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
griselda.eimer@gmail.com

Resumen

El nuevo paradigma de la industria química promueve el desafío de desarrollar alternativas productivas que tiendan a maximizar la eficiencia global integrando la sostenibilidad en los procesos. La flexibilidad en el diseño de catalizadores sólidos con capacidades avanzadas permite abordar estas demandas involucrando la investigación en el empleo de precursores renovables y metodologías de síntesis más limpias y sencillas. Se propone así, la síntesis y caracterización de nuevos nanomateriales silíceos mesoporosos, a partir de precursores renovables, modificados con aluminio a través de metodologías ecoamigables, resultando ser potenciales catalizadores en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para obtener bioglicoles.

Palabras clave: nanomateriales silíceos mesoporosos, precursores renovables, sostenibilidad.

Abstract

The new paradigm of the chemical industry promotes the challenge of developing production alternatives that tend to maximize global efficiency by integrating sustainability into processes. The flexibility in the solid catalysts design with advanced capabilities allows to address these demands by involving research into the use of renewable precursors and cleaner and simpler synthesis methodologies. Thus, it is proposed the synthesis and characterization of new mesoporous siliceous nanomaterials, from renewable precursors, modified with aluminum through eco-friendly methodologies, are proposed as potential catalysts in the reaction of hydrogenolysis of glycerol to obtain bioglycols.

Keywords: mesoporous siliceous nanomaterials, renewable precursors, sustainability.

Introducción

En la actualidad, el avance de la industria química tiende al desarrollo de procesos más sostenibles enfocados en la utilización de recursos renovables. Las características estructurales - superficiales de sólidos mesoestructurados tales como los silicatos mesoporosos abren un abanico de aplicaciones que permiten abordar dichos esfuerzos (Zhang et al., 2013). La formación de mesoporosidad en la sílice se logra con la adición de surfactantes o moldeantes (porógenos) generalmente convencionales en el medio de síntesis. Sin embargo, estos moldeantes resultan de elevado costo, no son ecológicos y requieren de condiciones severas de temperatura y tiempo en los métodos de síntesis. A raíz de esto, se ha originado un gran interés científico y tecnológico en la investigación de su diseño y síntesis evaluando diversos porógenos alternativos renovables, así como también la aplicación de procesos de Química Suave. Otro aspecto interesante es la posibilidad de emplear fuentes de silicio renovables a partir del procesamiento de desechos agrícolas que generalmente son quemados o arrojados en vertederos. Es por todo ello, que se evalúa la utilización de porógenos económicos, de alta disponibilidad comercial y ecoamigables, como lo es el monoestearato de glicerilo (MEG), moldeante no iónico que presenta ventajas como: la fácil remoción, tendencia a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, que mejoran la estabilidad y la textura porosa del material (Peña et al., 2008). Así también se plantea el empleo de desechos biomásicos, específicamente la cascarilla de arroz (contiene la más alta concentración de sílice biogénica) como precursor de sílice en reemplazo de fuentes de silicio comercial (Khoshbin & Karimzadeh, 2017).

Por otro lado, se conoce que, mediante la modificación química de estos sólidos con diferentes heteroátomos, resultan prometedores para su aplicación en catálisis heterogénea (Vaschetto et al., 2014). Así estos materiales se sintetizaron mediante incorporación directa con diferentes contenidos de aluminio en el medio de síntesis (para otorgar acidez al sólido) y se realizó posteriormente un análisis crítico de las características estructurales y superficiales de los mismos, para ser utilizados como potenciales catalizadores bifuncionales (carácter ácido-metal) en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, a fin de contribuir a procesos productivos de interés industrial más sustentables.

Desarrollo

Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores silíceos mediante incorporación directa de aluminio en el gel de síntesis y posterior tratamiento térmico. Para ello se utilizó “silicato de sodio” (como precursor de silicio) obtenido de manera renovable a partir del contacto entre cáscaras de arroz calcinadas y libres de impurezas con una solución de hidróxido de sodio a 80°C, bajo agitación magnética por un período de tiempo y posterior filtración. Como agente plantilla, se utilizó MEG y como solvente etanol. Como regulador de pH se empleó una solución de ácido clorhídrico y fluoruro de sodio como iniciador de la reacción de condensación de la sílice. Se

utilizó aluminato de sodio hexahidratado como fuente de aluminio, agregado en el medio de síntesis con agitación vigorosa a 60°C (se estudió como variable el contenido de Al en el material sintetizado). Por último, el gel obtenido se llevó a tratamiento hidrotérmico a 85°C en reactores de vidrio por tres días. Las muestras se secaron en estufa durante toda la noche y el agente plantilla fue eliminado del sólido mediante calcinación con flujo de aire a temperatura controlada. Los materiales sólidos resultantes fueron denominados Al-M(x)-MEG siendo “x” la relación molar Si/Al (10, 30, 60 y 100 para dichos catalizadores). La matriz pura sin la adición de la fuente de metal se la nombró M-MEG. Todos los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), Isotermas de adsorción-desorción de N₂, Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier IR-TF, adsorción-desorción de piridina seguida por espectroscopía de IR (Py-IR-TF), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Resultados

Los difractogramas de RX obtenidos a bajo ángulo se midieron en un rango de 2θ desde 1,2 a 6° (figura no presentada). Si bien en dichos diagramas no se observa un patrón característico correspondiente a estructuras mesoporosas (Vaschetto et al., 2023), la misma pudo ser evidenciada por isotermas de adsorción/desorción de N₂ las cuales son mostradas en la Figura 1. Todos los materiales presentaron isotermas del tipo IV (a) (Thommes et al., 2015) con ciclos de histéresis H2(b), típicas de estructuras mesoporosas con forma y tamaño de poro no uniformes. Este bucle de histéresis está asociado a bloqueo de poros, mostrando un posible efecto de red (Anand et al., 2006). Además, la presencia de mesoporos es evidenciada por la adsorción de nitrógeno a presiones relativas (p/p₀) entre 0,4-0,9 como resultado de la condensación capilar dentro de los mesoporos. Así, esta adsorción no estaría vinculada a una presión específica, sino que se produciría en un intervalo más amplio, indicando una distribución de tamaño de poros bastante amplia.

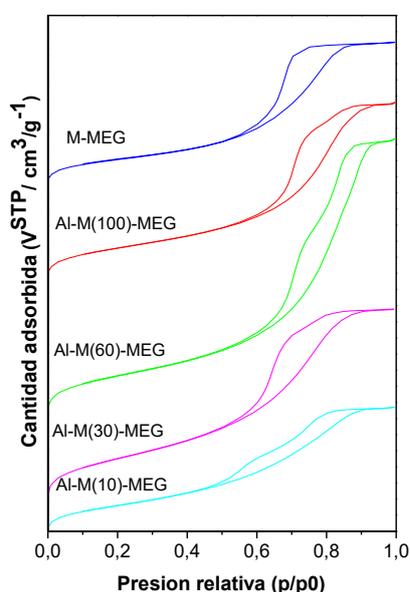


Figura 1: Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Material	Relación molar Si/Al	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volúmen de mesoporos (cm ³ /g)	Contenido de aluminio (%p/p)	A _(960/800)
Al-M(10)-MEG	10	393	5,5	0,63	2,93	0,714
Al-M(30)-MEG	30	471	5,0	0,78	0,85	0,706
Al-M(60)-MEG	60	350	9,5	0,89	-	0,670
Al-M(100)-MEG	100	400	8,5	0,83	-	0,640
M-MEG	-	260	8,5	0,44	0	0,440

Tabla 1: propiedades texturales y químicas de los sólidos sintetizados.

En la Tabla 1 se muestran los valores de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro para todas las muestras sintetizadas. Los valores de áreas obtenidos (260 a 471 m²/g) resultan característicos para este tipo de sólidos (Vaschetto et al., 2023), corroborando los resultados anteriormente mencionados. A su vez, los diámetros de poro resultantes presentan valores típicos de los materiales mesoporosos (Vaschetto et al., 2023), siendo inferiores en los sólidos con mayor contenido de aluminio incorporado en el gel. Este hecho es coincidente además con la disminución observada en el valor de volumen de poro a medida que disminuye la relación Si/Al. A su vez, la estructura de estos sólidos fue corroborada por imágenes TEM presentadas en la Figura 2, observándose poros como canales longitudinales rectos con dimensiones que concuerdan con las obtenidas anteriormente (Palani et al., 2006), (Xu et al., 2011). En tanto, la disposición hexagonal de los mesoporos se visualiza en la Figura 2 (C) donde se observa una vista frontal de ellos.

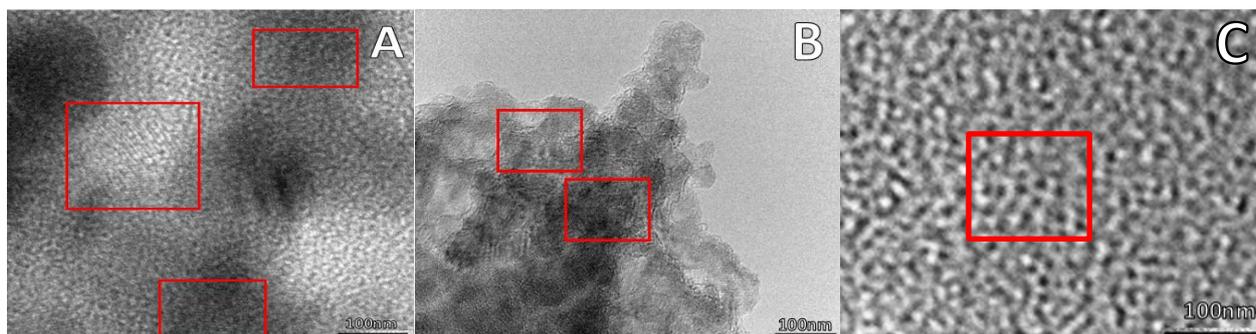


Figura 2: Imágenes TEM de A: Al-M(10)-MEG; B: Matriz pura M-MEG; C: Al-M(10)-MEG (vista frontal).

Así mismo, las micrografías SEM de muestras seleccionadas presentadas en la Figura 3 evidencian que las partículas presentes no poseen ninguna morfología determinada, pero tienden a una forma esférica de tamaños variados. Estas partículas aparentemente resultarían del crecimiento de diversas partículas más pequeñas (Peña et al., 2008).

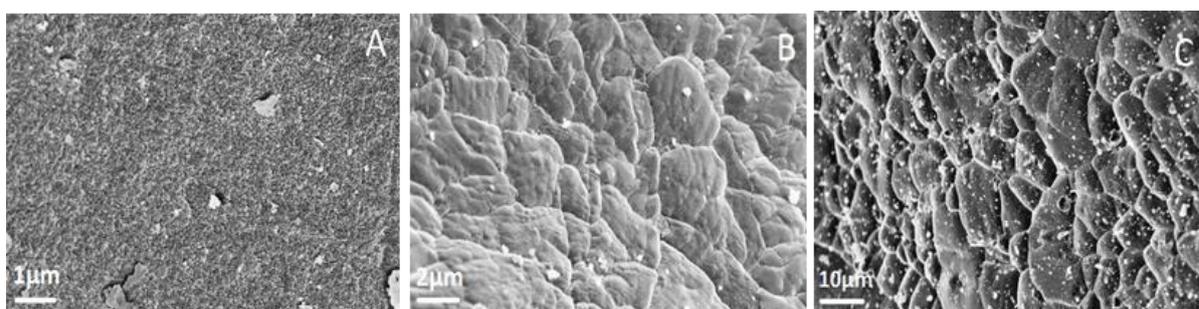


Figura 3: Imágenes SEM: (A) Al-M(10)-MEG; (B) Al-M(30)-MEG; (C) M-MEG.

Por otra parte, la presencia de aluminio fue observada inicialmente por SEM-EDS, presentado en la Tabla 1 para sólidos representativos, obteniéndose mayores porcentajes de aluminio a medida que disminuye la relación de Si/Al. Posteriormente los materiales fueron caracterizados por IR-TF y RMN para corroborar la mencionada presencia e incorporación del heteroátomo en la estructura. Los espectros infrarrojos de las muestras son presentados en la Figura 4 dentro del rango de 400-1600 cm^{-1} . Dichos espectros muestran bandas características de materiales silíceos a 1081 y 1243 cm^{-1} , asociadas a modos de estiramiento asimétrico interno y externo del enlace Si-O y a 800 y 458 cm^{-1} asignadas al estiramiento simétrico y flexión de los enlaces Si-O. A su vez, todos los sólidos exhibieron una banda alrededor de 960 cm^{-1} debida a la vibración del estiramiento Si-O en los grupos Si-O-H de los sitios de defecto presentes en la estructura mesoporosa. Sin embargo, varios autores han atribuido esta señal a la incorporación de heteroátomos en la estructura (Vaschetto et al., 2018). Es así, que dicha banda puede ser interpretada en términos del solapamiento de las vibraciones de estiramiento Si-O tanto en los grupos Si-O-H como en las unidades Si-O-Al. Para ello, se analizó la variación de la relación entre las absorbancias integradas de las bandas en 960 y 800 cm^{-1} para así analizar la presencia de aluminio incorporado a la estructura. Los valores de ellas expresados en la Tabla 1 muestran que cuanto mayor es el contenido del metal utilizado en la síntesis, mayor es dicha relación, pudiéndose considerar como una prueba de esta incorporación.

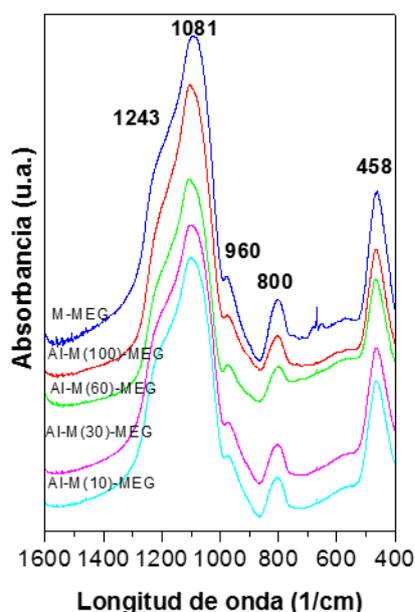


Figura 4: Espectros IR-TF en el rango de 400 a 1600 cm^{-1} para todas las relaciones Si/Al sintetizadas y la matriz pura M-MEG.

La Figura 5 muestra los espectros de RMN de las muestras sintetizadas. En ellos se pueden observar señales características del aluminio que dan cuenta de su entorno de coordinación en el material y por lo tanto su presencia en el mismo. El pico obtenido alrededor de los 59 ppm es atribuido al metal coordinado tetraédricamente en la estructura del sólido, (reemplazando al Si en la red) y el segundo pico en 0 ppm corresponde al aluminio en coordinación octaédrica (extra red) (Vaschetto et al., 2013). Se sabe que las especies de Al extrared (óxido de aluminio) se pueden formar durante la cristalización hidrotérmica y/o al expulsarse de la estructura (desaluminación) durante la calcinación. Considerando que las cantidades de aluminio tetraédrico y octaédrico se evidencian en todas las muestras analizadas, es notable resaltar el predominio de aluminio coordinado tetraédricamente en las muestras sintetizadas con mayor contenido de Al (Figura 5) evidenciando la sustitución del Si por el Al en la estructura. Así, mediante las técnicas de SEM-EDS, IR-TF y RMN se pudo confirmar la presencia e incorporación de aluminio en la estructura.

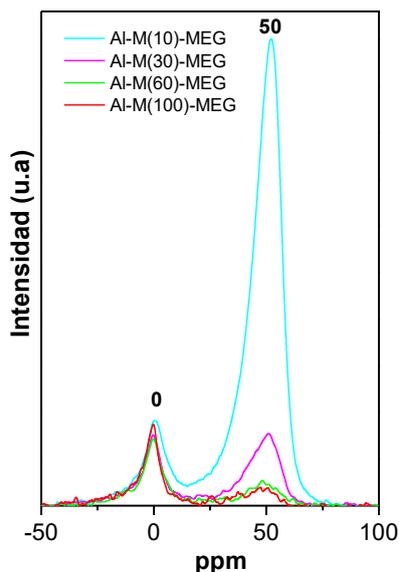


Figura 5: Espectros RMN para todos los sólidos sintetizados.

Por otro lado, las muestras fueron analizadas por adsorción de piridina seguida de Espectroscopía Infrarroja para detectar la presencia y la naturaleza de los sitios ácidos. En la Figura 6 se presentan los espectros IR-TF registrados después de adsorción y posterior evacuación de piridina a 25°C para todas las muestras. Es conocido que la piridina puede formar enlaces hidrógeno con los grupos silanoles presentes en la estructura, cuyos hidroxilos no son capaces de protonarla (silanoles no ácidos). Se puede observar que todos los materiales presentaron bandas a 1597 y 1447 cm^{-1} correspondientes a piridina enlazada a hidrógeno. Además, según la literatura (Vaschetto et al., 2018) la formación de un aducto tipo Lewis con piridina adsorbida se identifica por bandas de absorción IR a aproximadamente 1600-1620 y 1445-1455 cm^{-1} . Se observa también en todas las muestras una señal a 1632 cm^{-1} , la cual puede atribuirse a la piridina interactuando con sitios ácidos de Brønsted (Vaschetto et al., 2018), siendo más intensas para las muestras que se sintetizaron con mayor contenido de aluminio. Por otro lado, aparece una señal a 1490 cm^{-1} que puede ser considerada como la suma de sitios ácidos de Brønsted y Lewis observándose con mayor intensidad a medida que aumenta la presencia de aluminio en el material (Vaschetto et al., 2018).

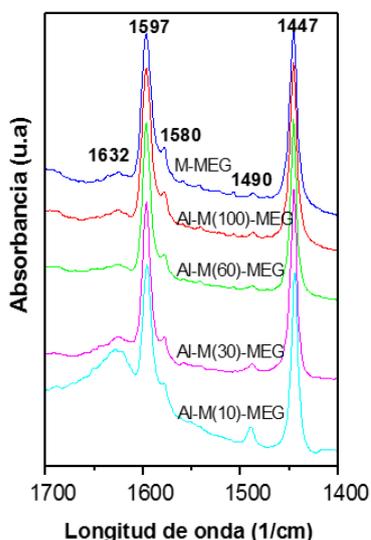


Figura 6: Espectros IR-TF en el rango 1400 a 1700 cm^{-1} registrados después de adsorción de piridina 25°C y subsecuente evacuación.

Finalmente, se puede inferir que con los valores de áreas alcanzadas junto con las demás características texturales, estructurales y funcionales (acidez) mencionadas anteriormente permitirían considerar a dichos materiales como potenciales catalizadores heterogéneos para diferentes reacciones de interés, entre ellos la reacción de hidrogenólisis de glicerol, que utiliza catalizadores con sitios ácidos para la obtención de glicoles como lo son el 1,2 propilenglicol y el 1,3 propilenglicol, productos de gran utilidad industrial.

Conclusiones

Las condiciones de síntesis descritas, así como la utilización de MEG como porógeno y silicato de sodio renovable como precursor de sílice a partir de la cáscara de arroz, condujeron a la formación de mesoporosidad en los sólidos silíceos observada por isotermas de adsorción y desorción de N_2 y microscopía TEM. A su vez, el porógeno empleado provocó la formación de aglomerados de partículas completamente amorfas e irregulares, de tamaños variados. Por otro lado, la correcta incorporación del aluminio (demostrada por IR-TF y RMN) les confirió a los materiales cierta acidez, evidenciada por IR-TF-Py, que resulta necesaria para catalizar reacciones como la hidrogenólisis del glicerol para la obtención de productos de alto valor como bioglicoles. De esta manera, se concluye que ha sido posible, a través del empleo de precursores sustentables (agente plantilla y fuente de silicio) junto con la aplicación de metodologías ecoamigables con condiciones menos severas que las utilizadas convencionalmente, el desarrollo exitoso de nuevos materiales con características estructurales y superficiales prometedoras para ser empleados en catálisis heterogénea.

Referencias

- Anand, R., Maheswari, R., & Hanefeld, U. (2006). Catalytic properties of the novel mesoporous aluminosilicate AITUD-1. *Journal of Catalysis*, 242(1), 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.022>
- Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2017). The beneficial use of ultrasound in free template synthesis of nanostructured ZSM-5 zeolite from rice husk ash used in catalytic cracking of light naphtha: Effect of irradiation power. *Advanced Powder Technology*, 28(3), 973–982. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.01.001>
- Palani, A., Gokulakrishnan, N., Palanichamy, M., & Pandurangan, A. (2006). Transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate over Al-Zn-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 304(1–2), 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.036>
- Peña, J., Procesos, G., & Aplicados, F. (2008). SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE SILICIO DE ALTAS ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD EMPLEANDO EL METODO SOL-GEL EN PRESENCIA DE GLICEROL Y MONOESTEARATO DE GLICERILO COMO ESTRUCTURANTES. *DYNA*, 75(156), 207–216. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/1781>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-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), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Vaschetto, E. G., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2018). Acidity versus catalytic activity in bi-structured nanomaterials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 268(November 2017), 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.028>

- Vaschetto, E. G., Monti, G. A., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2013). Influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties and acidity of Al-MCM-41 as catalysts for the cyclohexanone oxime rearrangement. *Applied Catalysis A: General*, 453, 391–402. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.016>
- Vaschetto, E. G., Ochoa Rodríguez, P. A., Pérez Pariente, J., & Eimer, G. A. (2023). Engineering more sustainable catalysts based in ecological and economic synthesis routes from renewable raw material: Novel mesoporous silicas for remediation technologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 360, 112719. <https://doi.org/10.1016/j.MICROMESO.2023.112719>
- Vaschetto, E. G., Pecchi, G. A., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2014). Nature of the active sites in Al-MCM-41 nano-structured catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward ϵ -caprolactam. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.030>
- Xu, Y. Q., Zhou, G. W., Wu, C. C., Li, T. D., & Song, H. Bin. (2011). Improving adsorption and activation of the lipase immobilized in amino-functionalized ordered mesoporous SBA-15. *Solid State Sciences*, 13(5), 867–874. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.03.003>
- Zhang, H., Dong, Y., Fang, W., & Lian, Y. (2013). Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(2), 330. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60485-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60485-3)