

# Preparación y caracterización de materiales silíceos renovables sintetizados con aluminio y modificados con níquel

## Preparation and characterization of renewable siliceous materials synthesized with aluminum and modified with nickel

Presentación: 08/08/2024

### Doctoranda:

**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](mailto:marinap41@outlook.com)

### Directora:

**Griselda EIMER**

### Codirectora:

**Paola CARRARO**

**Eliana VASCHETTO**

### Colaborador:

**Rúben MUTAL**

Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Av. Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

## Resumen

Sólidos silíceos sintetizados por incorporación directa con Al (Si/Al=10) fueron modificados con diferentes cargas de Ni por el método de impregnación húmeda. Los materiales de partida, a su vez fueron obtenidos a partir de precursores renovables: monoestearato de glicerilo como agente plantilla y cáscara de arroz como fuente de Si. Los sólidos finales fueron caracterizados por difracción de rayos x (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>, reducción térmica programada (RTP), espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis RD) y Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS). Los materiales mesoporosos diseñados, presentaron características bifuncionales (metal-ácido) lo cual los convierten en potenciales catalizadores para ser utilizados en diferentes reacciones de interés, como la hidrogenólisis de glicerol hacia productos de alto valor agregado.

Palabras clave: Sílices mesoporosas, impregnación húmeda, precursores renovables.

## Abstract

Silica solids synthesized by direct incorporation with Al (Si/Al=10) were modified with different Ni loadings by the wet impregnation method. The starting materials were obtained from renewable precursors: glyceryl monostearate as templating agent and rice husk as Si source. The final solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms, programmed thermal reduction (PTR), UV-vis diffuse reflectance (UV-Vis DRS) and (SEM-EDS). The designed mesoporous materials presented bifunctional characteristics (metal-acid) which make

them potential catalysts to be used in different reactions of interest, such as the hydrogenolysis of glycerol towards high added value products.

Keywords: Mesoporous silicas, wet impregnation, renewable precursors.

## Introducción

El estudio de materiales con propiedades avanzadas puede satisfacer las actuales demandas tendientes a la sostenibilidad de los procesos que la industria química exige. Así, las características estructurales - superficiales de sólidos mesoestructurados tales como los silicatos mesoporosos (estructura uniforme de poros, diámetro de poro controlable entre 2 y 10 nm, altas áreas específicas de  $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poros de  $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  y capacidad de modificación química de su superficie) abren un amplísimo abanico de potenciales aplicaciones químicas y tecnológicas (H. Zhang et al., 2013). La gran flexibilidad en su diseño y síntesis, empleando a su vez, precursores renovables como el monoestearato de glicerilo como agente moldeante de estructura y la cáscara de arroz como fuente de silicio, permiten obtener nuevas rutas de síntesis menos costosas, más simples y amigables con el medioambiente. Por otro lado, la posibilidad de funcionalizar su superficie le permiten una actividad específica como catalizadores en diferentes reacciones de interés. Se ha reportado el empleo de catalizadores bifuncionales (metal-acido) en el reformado del glicerol en fase líquida para la obtención de bioglicoles. Así, la hidrogenólisis de glicerol como una alternativa a la valorización del glicerol, resulta una vía prometedora más segura y sostenible que la convencional para producir bioglicoles, sustituyendo una materia prima fósil por una renovable, disponible, abundante y de menor costo. Dicha reacción ha sido reportada utilizando principalmente catalizadores en base a metales nobles, tales como Ru, Rh, Pt, Ir, Ag y Pd (Gatti et al., 2016) y sistemas bimetálicos de Pt-Ru, Ru-Re, etc. (G. Zhang et al., 2020). Estos catalizadores presentan una elevada actividad; sin embargo, debido a su excesivo costo y la baja selectividad a propanodiol, se ha investigado la posibilidad de reemplazar estos catalizadores de metales nobles por catalizadores basados en metales de transición como Ni, Cu, Co, Zn (Molina-Conde et al., 2023). Su utilización resulta sumamente interesante debido a su menor costo, mayor resistencia al envenenamiento y selectividad hacia la formación de 1,2-PDO. Sin embargo, el uso de metales de transición por sí solos puede conducir al sinterizado con la consecuente disminución de los sitios activos. Así, la presencia de un soporte, para anclar dichas especies, es muy deseada y así aumentar tanto la actividad como la estabilidad del catalizador metálico. Los materiales mesoporosos se presentan como una interesante alternativa para lograr esta buena dispersión de la fase activa. Además, la incorporación de metales como Al, Zr o Ce entre otros, les confieren cierta acidez de Brønsted y Lewis con fuerza débil a moderada requerida para la reacción (Vaschetto et al., 2018). Así, en dicho trabajo, se modificaron sólidos, previamente sintetizados con Al por incorporación directa ( $\text{Si}/\text{Al}=10$ ), con diferentes contenidos de Ni por el método de impregnación húmeda. La relación Si/Al de los sólidos de partida fue determinada debido a que dicha condición permitió la mayor incorporación de Al dentro de la estructura del material y por consiguiente una mayor acidez de Brønsted y Lewis (Palacios M. et al., 2023). Los sólidos resultantes se caracterizaron por diversas técnicas con el fin de conocer sus propiedades estructurales, texturales y las especies de Ni formadas en los mismos.

## Desarrollo

La síntesis de catalizadores silíceos mediante incorporación directa de aluminio en el gel de síntesis se llevó a cabo mediante el método Sol-Gel. Para ello se utilizó como agente plantilla, monoestearato de glicerilo (MEG) y como solvente etanol. Como precursor de silicio se utilizó "silicato de sodio", obtenido de manera renovable a partir de cáscaras de arroz calcinadas y libres de impurezas con una solución de hidróxido de sodio a  $80^\circ\text{C}$ , bajo agitación magnética por un período de tiempo y posterior filtración. 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  $60^\circ\text{C}$ . La relación Si/Al empleada fue de 10. Por último, el gel obtenido se llevó a tratamiento hidrotérmico a  $85^\circ\text{C}$  en reactores de vidrio por tres días para su posterior filtración. 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-MEG. La matriz pura sin la adición de la fuente de metal se la nombró M-MEG. Las muestras con Al se modificaron con tres cargas de Ni (2,5, 5 y 10% en peso) mediante el método de impregnación húmeda. Al material Al-MEG se lo añadió a una solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con una concentración correspondiente a la carga metálica deseada. Luego el agua se eliminó lentamente por evaporación rotatoria a  $70^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 35 minutos. El polvo resultante se secó a  $100^\circ\text{C}$  y fue calcinado durante 5 h a  $550^\circ\text{C}$ . Los

materiales resultantes se denominaron: Al-MEG/Ni(x) donde x indica los porcentajes teóricos en peso de la carga de metal.

Todos los sólidos fueron caracterizados por Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva (SEM-EDS), reducción térmica programada (RTP) y espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis RD).

## Resultados

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se observan en la figura 1. Todas las muestras presentaron isotermas del tipo IV características de sólidos mesoporosos (Vaschetto et al., 2023). La muestra con menor carga de Ni presentó un ciclo de histéresis del tipo H2(b) característico de materiales con forma y tamaño de poros no uniforme. Además, no se aprecian cambios importantes en la forma de las isotermas de la muestra Al-MEG/Ni(2.5) con respecto al sólido de partida, indicando que se mantuvo la regularidad estructural después de la impregnación. Las muestras con mayores cargas de Ni mostraron ciclos de histéresis del tipo H3, característico de sólidos con aglomeración de partículas. Este hecho es coincidente con la disminución en la adsorción de N<sub>2</sub> y en consecuencia con la disminución del área superficial BET. Así, la posible presencia de óxidos metálicos finamente dispersos dentro de los canales, como así también en la superficie externa, podría afectar la estructura de los poros provocando una disminución en los valores de área superficial y volumen de poros. Por lo tanto, una carga de níquel superior al 5% en peso provocaría, un mayor deterioro de la estructura y alteración en las propiedades texturales de los sólidos. A su vez, estos resultados son esperados para materiales que han sido impregnados con metales de transición (P. Carraro et al., 2014).

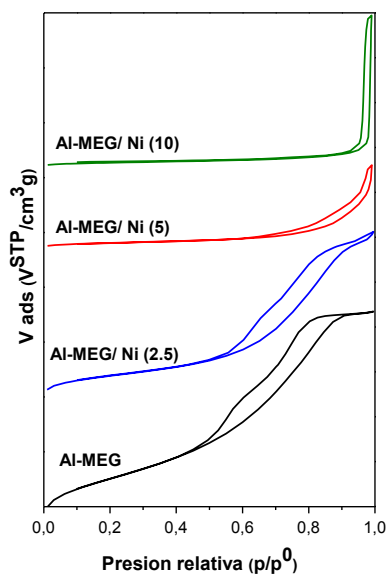


Figura 1: Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>.

La figura 2 muestra los patrones DRX de alto ángulo de muestras representativas. En ambas muestras se pueden observar cuatro picos en  $2\theta = 27, 31, 46,$  y  $56^\circ$  los cuales pueden ser atribuidos a los planos (111), (200), (311) y (222) del NaCl (Addala et al., 2013; Ahmad et al., 2021; Vaschetto et al., 2023). Dicho compuesto puede originarse del NaF y HCl utilizados para la síntesis de los sólidos (Vaschetto et al., 2023). A su vez, podría considerarse una contribución de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las posiciones  $2\theta = 46$  y  $66^\circ$  (Pandya et al., 2022). En la muestra con carga de Ni, además, se pueden observar tres picos a  $2\theta = 37, 43$  y  $63^\circ$  correspondientes a planos de difracción que podrían asignarse al NiO (Shi et al., 2020).

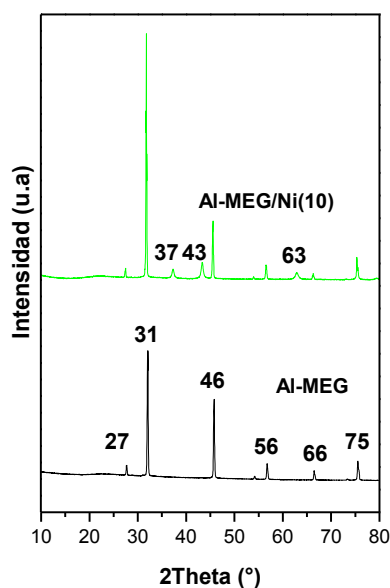


Figura 2: Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras Al-MEG y Al-MEG/Ni(10).

Por otra parte, se realizaron análisis de SEM-EDS para confirmar la presencia de los heteroátomos evidenciados en los espectros de RX a alto ángulo (figura 2). Dichos resultados de EDS arrojaron porcentajes de Al, Ni, Si, Cl y Na para las muestras impregnadas con Ni y para la muestra Al-MEG, valores de Al, Si, Na y Cl, confirmando con esto la existencia de dichos heteroátomos en los materiales mencionados. El Si, Al, Na y Cl son los elementos de partida en la síntesis del material, sintetizados por incorporación directa del Al en la red (M. Palacios et al., 2023), mientras que el Ni posiblemente anclado en el material, fue logrado por la impregnación del sólido de partida, obteniéndose así los óxidos de Ni muy finamente dispersos, revelando superiores porcentajes de Ni para los sólidos cuyas impregnaciones se realizaron con mayores contenidos de dicho metal (figuras no mostradas).

Los espectros RTP de las muestras modificadas con Ni se presentan en la figura 3. Se pueden observar dos regiones de reducción, una a bajas temperaturas (BT) y la otra a altas temperaturas (AT). Todas las muestras presentaron un gran pico entre 350-560 °C, el cual podría atribuirse a pequeñas nanopartículas de NiO interaccionando débilmente con el material Al-MEG (P. M. Carraro et al., 2015; Molina-Conde et al., 2023). En las muestras con menor carga de Ni (2,5 y 5 %p/p) se presenta el primer pico junto a un hombro, observándose un corrimiento a mayores temperaturas (400-550°C) en comparación con el material de mayor contenido de Ni. En la muestra Al-MEG/Ni(10), este pico es más ancho y se divide en dos, lo cual podría indicar mayor cantidad partículas, de diferentes tamaños y por lo tanto distintas interacciones con el material de partida.

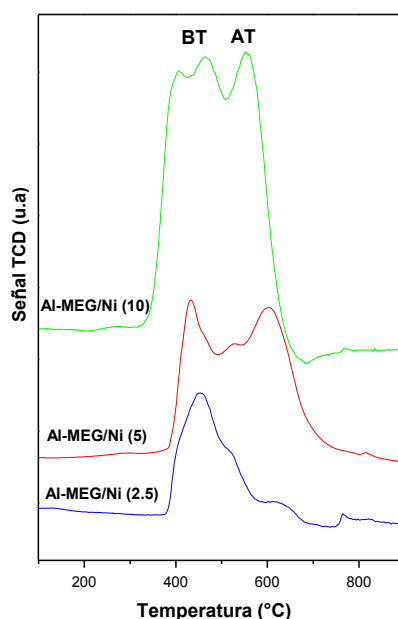


Figura 3: Perfiles de RTP de los materiales sintetizados.

En la región AT se observa un pico alrededor de los 560-650°C, el cual podría asociarse a pequeños clústers o nanopartículas de NiO altamente dispersos dentro de los canales mesoporosos e interactuando fuertemente con el material de partida (P. M. Carraro et al., 2015, 2016). El incremento en su intensidad para las muestras con mayor carga de níquel podría indicar una mayor proporción de nanopartículas de NiO. Un corrimiento a mayores temperaturas indicaría la menor reducibilidad de estas especies de óxido de mayor interacción con el material de partida (P. M. Carraro et al., 2015, 2016).

Con el fin de conocer las diferentes especies de Ni en las muestras mesoporosas sintetizadas, se llevaron a cabo estudios de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. La figura 4 muestra los espectros de los sólidos analizados junto con el NiO como referencia. Se puede observar en todos los materiales una intensa banda de absorción en la región de los 260-330 nm, asociada a la transferencia de cargas de los orbitales 2p de  $O_2^-$  a  $Ni^{+2}$  de especies  $Ni^{+2}$  en coordinación octaédrica de NiO. (P. Carraro et al., 2014). A su vez, esta banda sufre un corrimiento hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta el contenido de Ni en el material, posiblemente afectado por el mayor tamaño de las partículas de NiO y su interacción más débil con el soporte. Otras dos bandas son observadas alrededor de 400-500 nm y 700-800 nm, aumentando su intensidad a medida que aumenta el contenido de Ni. Dichas bandas pueden asociarse a transiciones d-d, de iones  $Ni^{+2}$  en un entorno local octaédrico en NiO (Molina-Conde et al., 2023). La última banda (700-800nm) es más notable en la muestra con mayor carga de Ni y se relaciona con el  $Ni^{+2}$  octaédrico en el NiO bulk (P. Carraro et al., 2014).

Además, la presencia de especies mononucleares aisladas de  $Ni^{+2}$  que interactúan con el oxígeno de la estructura del sólido (relacionado con una transición de transferencia de carga  $O_2^-$  y  $Ni^{+2}$  en la red mesoporosa que también podría estar asociada con la banda en 260 nm), no debe descartarse.

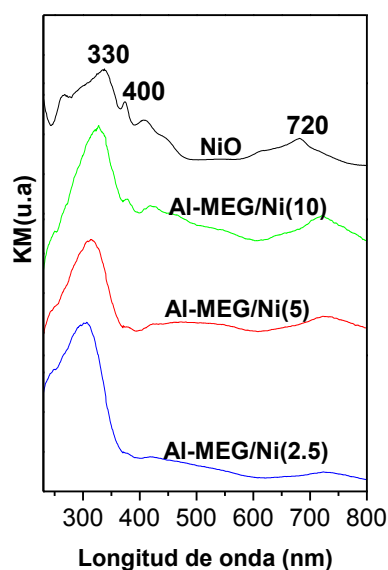


Figura 4: Espectros Uv-Vis del NiO y las muestras modificadas con níquel.

## Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente materiales mesoporosos renovables con diferentes cargas de Ni a partir de la matriz Al-MEG mediante el método de impregnación húmeda. Todos los sólidos conservaron la estructura mesoporosa, luego de la incorporación de Ni, evidenciada por isoterma de ads/des de  $N_2$ . El material con 2,5% p/p de carga de Ni presentó la mayor similitud en estructura con respecto al material de partida, posiblemente por la gran dispersión de pequeñas partículas de NiO en la superficie del material. Sin embargo, una alta carga del metal afectó el orden estructural y provocó una disminución en la superficie específica del material. A través de DRX y SEM-EDS se pudo comprobar la presencia de especies de Si, Ni, Al y NaCl en los sólidos sintetizados. A su vez, por espectroscopía Uv-Vis, DRX y RTP se corroboró que dependiendo de la carga de Ni, existen clústers o nanopartículas con una estructura local similar a la de NiO, pero con diferentes tamaños e interacción con la matriz. La cantidad de estas especies como así también su tamaño, se incrementa al aumentar la carga de metal. Así, se logró la obtención de sólidos sintetizados con aluminio y modificados con níquel, los cuales resultan potenciales catalizadores en reacciones de interés como es la

hidrogenólisis del glicerol para la obtención de glicoles, debido a que estos materiales diseñados presentaron características bifuncionales: metal-ácido (metal debido al níquel y ácido debido al aluminio).

## Referencias

- Addala, S., Bouhdjer, L., Chala, A., Bouhdjar, A., Halimi, O., Boudine, B., & Sebais, M. (2013). Structural and optical properties of a NaCl single crystal doped with CuO nanocrystals. *Chinese Physics B*, 22. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/9/098103>
- Ahmad, K., Kakakhel, M. B., Hayat, S., Wazir-ud-Din, M., Mahmood, M. M., Ur Rehman, S., Siddique, M. T., & Mirza, S. M. (2021). Thermoluminescence study of pellets prepared using NaCl from Khewra Salt Mines in Pakistan. *Radiation and Environmental Biophysics*, 602, 365–375. <https://doi.org/10.1007/s00411-021-00894-x>
- Carraro, P., Elías, V., Blanco, A. G., Sapag, K., Moreno, S., Oliva, M., & Eimer, G. (2014). Microporous and Mesoporous Materials Synthesis and multi-technique characterization of nickel loaded MCM-41 as potential hydrogen-storage materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.005>
- Carraro, P. M., Blanco, A. A. G., Soria, F. A., Lener, G., Sapag, K., Eimer, G. A., & Oliva, M. I. (2016). Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 231, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.017>
- Carraro, P. M., Eimer, G. A., & Oliva, M. I. (2015). Influence of the Synthesis Time in the Textural and Structural Properties of Ni-Containing Mesoporous Materials. *Procedia Materials Science*, 8, 561–566. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.109>
- Gatti, M., Lombardi, B., Gazzoli, D., Santori, G., Pompeo, F., & Nichio, N. (2016). Hydrothermal Stability of Ru/SiO<sub>2</sub>-C: A Promising Catalyst for Biomass Processing through Liquid-Phase Reactions. *Catalysts*, 7, 6. <https://doi.org/10.3390/catal7010006>
- Molina-Conde, L. H., Suárez-Méndez, A., Pérez-Estrada, D. E., & Klimova, T. E. (2023). Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane. *Applied Catalysis A: General*, 663(May). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119313>
- Palacios, M., Carraro P., Domine M., Vaschetto E., Eimer G. (2023). Síntesis innovadora y caracterización de catalizadores silíceos a partir de fuentes renovables. *Actas de Jornadas y Eventos Científicos de UTN (AJEA)*. <https://rtyc.utn.edu.ar/index.php/ajea/article/view/1555>
- Palacios, M., Mutal R., Carraro P., Vaschetto E., Eimer G. (2023). Diseño, síntesis y caracterización de nuevos nanomateriales mesoporosos basados en moldeantes y precursores de Si renovable. *Actas del XXIII Congreso Argentino de Catálisis CAC*. ISBN: 978-987-633-608-6
- Pandya, R., Mane, R., & Rode, C. (2022). Influence of Catalyst Reduction Temperature on Autogenous Glycerol Hydrogenolysis over NiAl Catalyst. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 11(2). <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100704>
- Shi, Y., Liu, C., Zhuo, J., & Yao, Q. (2020). Investigation of a Ni-modified MCM-41 catalyst for the reduction of oxygenates and carbon deposits during the co-pyrolysis of cellulose and polypropylene. *ACS Omega*, 5(32), 20299–20310. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02205>
- Vaschetto, E. G., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2018). Acidity versus catalytic activity in bi-structured nanomaterials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 268, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.028>
- 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>
- Zhang, G., Jin, X., Zhang, Q., Cheng, Y., Chen, X., Liu, Y., Feng, X., & Yang, C. (2020). PtRu/Zn<sub>3</sub>Ce<sub>10</sub> catalysts with Lewis acid-base pairs show synergistic performances for the conversion of glycerol in the absence of externally added H<sub>2</sub>. *Catalysis Science and Technology*, 10, 4386–4395. <https://doi.org/10.1039/c9cy02465d>
- 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, 330. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60485-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60485-3)