

Potencial catalítico del cobre para la oxidación del glicerol: efecto de la naturaleza del soporte.

Catalytic potential of copper to the oxidation of glycerol: effect of the nature of the support.

Doctorando:

Junior Rafael PÉREZ TORREZ

<https://orcid.org/0009-0000-3676-6030>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba Argentina.

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.

jpereztorrez@frc.utn.edu.ar

Directora:

María Soledad RENZINI

Codirectora:

Clara SAUX

Resumen

El glicerol, principal subproducto de la industria del biodiésel, constituye una materia prima de interés para la obtención de compuestos de mayor valor agregado mediante oxidación catalítica. En este trabajo se evaluó la influencia de la naturaleza del soporte sobre el desempeño de catalizadores con 3 % p/p de cobre incorporado en zeolitas Y, BETA y ZSM-11, nanohebras de alúmina (NHAc) y carbón activado (CA). Los materiales fueron caracterizados mediante técnicas fisicoquímicas y evaluados en la oxidación de glicerol empleando oxígeno como agente oxidante. Los resultados evidenciaron que el soporte modifica significativamente la actividad y la selectividad del cobre. Cu-ZSM-11 presentó la mayor conversión de glicerol (≈ 48 %), mientras que Cu-BETA alcanzó la mayor selectividad hacia ácido glicérico (99 %). Además, la distribución de productos varió según el soporte, favoreciendo diferentes rutas de reacción. Estos resultados demuestran que la naturaleza del soporte constituye un factor determinante para orientar la oxidación selectiva del glicerol hacia productos de mayor valor agregado.

Palabras clave: Glicerol; Oxidación selectiva; Cobre; Soportes catalíticos; Zeolitas.

Abstract

Glycerol, the main by-product of the biodiesel industry, is an attractive feedstock for the production of value-added chemicals through catalytic oxidation. This work evaluates the influence of support nature on the performance of copper catalysts (3 wt.% Cu) supported on Y, BETA and ZSM-11 zeolites, alumina nanofibers (NHAc), and activated carbon (CA). The catalysts were characterized by physicochemical techniques and tested in glycerol oxidation using molecular oxygen as the oxidant. The results demonstrated that the support strongly influences both catalytic activity and product selectivity. Cu-ZSM-11 exhibited the highest glycerol conversion ($\approx 48\%$), whereas Cu-BETA showed the highest selectivity toward glyceric acid (99%). Moreover, the product distribution depended on the support, indicating that different reaction pathways are promoted according to the support properties. These findings demonstrate that support nature plays a key role in controlling the selective oxidation of glycerol toward high-value products.

Keywords: Glycerol; Selective oxidation; Copper catalysts; Catalyst supports; Zeolites.

Introducción

El crecimiento sostenido de la producción mundial de biodiésel ha generado un incremento significativo en la disponibilidad de glicerol como subproducto. Esta situación ha impulsado el desarrollo de estrategias orientadas a su valorización mediante procesos catalíticos capaces de transformarlo en productos de mayor valor agregado. Entre las diferentes rutas de aprovechamiento, la oxidación selectiva del glicerol ha despertado un creciente interés debido a la posibilidad de obtener compuestos de interés industrial, como ácido láctico (LA), ácido glicérico (GLIC), dihidroxiacetona (DHA), ácido oxálico (OA) y ácido fórmico (FA), entre otros, con aplicaciones en las industrias química, farmacéutica y alimentaria (Checa et al., 2020; Varma & Len, 2019).

Tradicionalmente, la oxidación catalítica del glicerol ha sido estudiada utilizando catalizadores basados en metales nobles, como Au, Pt y Pd, debido a su elevada actividad y selectividad. Sin embargo, el alto costo, la limitada disponibilidad y la creciente necesidad de desarrollar procesos más sostenibles han motivado la búsqueda de alternativas basadas en metales abundantes y económicamente accesibles. En este contexto, el cobre representa una opción particularmente atractiva por su bajo costo, amplia disponibilidad y capacidad para promover reacciones de oxidación bajo condiciones relativamente suaves. (Checa et al., 2020; Kaminski, 2021; Li et al., 2024).

La selección del soporte constituye, por tanto, un aspecto fundamental en el diseño de materiales catalíticos eficientes: las zeolitas, reconocidas por su elevada estabilidad térmica y estructura porosa bien definida, las nanohebras constituyen una estrategia para ajustar las propiedades superficiales del soporte y evaluar cómo estos cambios afectan el desempeño del metal activo, y los carbones activados, que han cobrado un creciente interés como alternativa sostenible para el desarrollo de catalizadores heterogéneos.

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar el potencial catalítico del cobre en la oxidación del glicerol mediante su incorporación sobre soportes de diferente naturaleza, incluyendo zeolitas tipo Y, BETA y ZSM-11, nanohebras modificadas (NHAc) y un carbón activado (CA) obtenido a partir de residuos de la producción de ajo. Manteniendo constante la carga metálica (3 % p/p de Cu), se analiza la influencia de la naturaleza del soporte sobre el desempeño catalítico, con el propósito de aportar información que contribuya al diseño de catalizadores de cobre eficientes, de bajo costo y con potencial aplicación en la valorización sostenible del glicerol.

Desarrollo

En la síntesis de las zeolitas ZSM-11 y BETA, se empleó el método hidrotermal, usando Aluminato de Sodio - NaAlO_2 - (Strem Chemicals) para ZSM-11 y aluminio metálico para BETA, y sílice - SiO_2 - (Sigma Aldrich) como fuentes de aluminio y silicio, además de una solución acuosa de Hidróxido de Tetraetilamonio -TBAOH- (Fluka) en el caso de ZSM-11 y de Hidróxido de Tetraetilamonio -TEAOH- (Merk) para la BETA, como agentes directores de estructura, posteriormente se ubicaron dentro de un reactor de acero inoxidable, a 140 °C para las zeolitas ZSM-11 y BETA respectivamente, con agitación durante 10 días. Luego de este tiempo el gel de síntesis fue filtrado, lavado y secado a 100 °C durante 12 horas, luego desorbido en flujo de N_2 (20 ml/min) a temperatura programada (10 °C/min) hasta 500 °C durante 8 h y se calcinó en atmósfera oxidante a 500 °C por 8 h para obtener la expresión Na-ZSM-11 y Na-BETA. Para el caso de la zeolita Y, es una zeolita en forma amónica y obtenida de manera comercial, de resto la forma amonio de los catalizadores (NH_4 -ZSM-11 y NH_4 -BETA) se preparó por intercambio iónico con una solución de Cloruro de Amonio - NH_4Cl - 1M a 80 °C durante 40 h (Busca, 2017).

Respecto a los carbones activados, se obtuvieron mediante carbonización hidrotermal, a partir de residuos de la cosecha del ajo, el cual es secado a 80 °C durante 24 h y mezclado con una solución de H_2SO_4 al 1% (p/p), y dispuesto en un reactor tipo autoclave para llevar a cabo la carbonización hidrotermal a 200 °C durante 24 h. Una vez finalizado el proceso, el producto sólido hidrochar obtenido se filtró, se lavó con agua desionizada (DI) y posteriormente se secó a 80 °C durante 24 h. Luego la activación química y térmica del hidrochar, se mezcló con Hidróxido de Potasio (KOH) en relaciones másicas (hidrochar:KOH de 1:3), se humedeció ligeramente con agua destilada hasta formar una pasta homogénea y se agitó. El sólido impregnado se secó en estufa a 105 °C entre 12 y 24 h para eliminar la humedad. Para la activación térmica, el material seco se colocó en un crisol con tapa y se introdujo en una mufla. El calentamiento se realizó con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 3 h, finalmente, la mufla se apagó y el material se dejó enfriar dentro

del horno hasta alcanzar temperatura ambiente, luego de finalizada la activación térmica, el material activado se retiró de la mufla y se transfirió a un vaso de precipitados y se trató con una solución de HCl 0.1 M, con el objetivo de eliminar residuos inorgánicos y neutralizar el material. La mezcla se agitó durante 30 min para favorecer el contacto entre el sólido y la solución ácida. Posteriormente, la suspensión se filtró y se lavó al vacío, repetidamente con agua destilada hasta alcanzar un pH cercano a 7. Finalmente, el material se secó en estufa a 105 °C durante 12 h para eliminar la humedad residual.

La síntesis de las nanohebras de alúmina (NHAc) se realizó mediante un método modificado informado (Lu et al., 2009). Para ello se disolvió $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) junto con ácido (1R)(-)-canforsulfónico (Aldrich) como tensioactivo en agua destilada con agitación magnética. El pH de la mezcla se llevó a 5.4 con una solución al 25% de amoníaco (Merck) y se mantuvo en agitación durante 10 min. Posteriormente, el gel se transfirió a autoclave recubierto de teflón y se mantuvo durante 12 h a 200 °C. Luego, se enfrió a temperatura ambiente y el material resultante se centrifugó, se lavó con etanol y se secó en estufa a 100 °C. Finalmente, se calcinó a 550 °C durante 8 h.

Finalmente, la incorporación de cobre sobre todos los materiales se realizó mediante impregnación húmeda empleando $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 3% en peso.

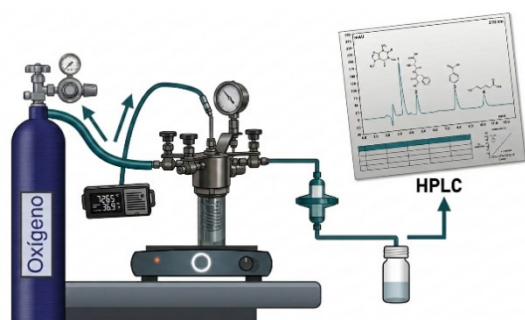


Figura 1. Sistema de reacción

puro. Las reacciones se realizaron con agitación continua a una velocidad optimizada (>900 rpm) para evitar las limitaciones de transferencia de masa.

El seguimiento de los productos de reacción fue realizado por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), empleando un equipo Jasco UV-975/PU-980, equipado con dos detectores acoplados y en serie: detector UV-Vis e índice de refracción. Se fijó la columna (Aminex HPX-87H) a temperatura de 50°C. La fase móvil definida de forma isocrática, a través de una solución acuosa al 5 mM de H_2SO_4 (0,6 mL/min), y las cuantificaciones se realizaron mediante curva de calibración con estándares puros.

Resultados

A continuación, se presentan los resultados de caracterización de los materiales empleados. En la tabla N° 1, se muestran los valores de área de cada material estudiado en la oxidación del glicerol, junto a datos de sus características fisicoquímicas.

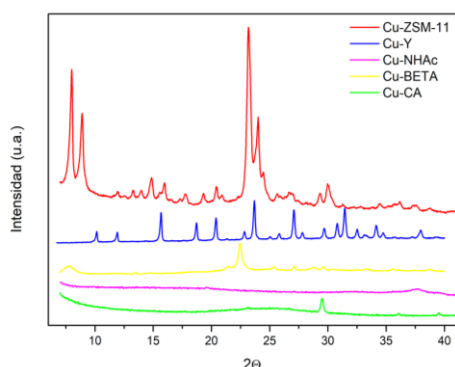


Figura 2. Difracción de rayos X de los catalizadores con cobre

Respecto al proceso de oxidación estudiado, el sistema empleado consistió en un reactor de alta presión Marca Berghoff Modelo BR-25 con capacidad de 25ml, y con agitación magnética para mantener la homogeneidad en el medio de reacción, fue colocado sobre una plancha de calentamiento con regulador de temperatura y de agitación, y además el reactor posee una toma muestra líquido que consiste en un conducto que permite la extracción de la muestra directamente del medio de reacción. La solución acuosa de GLY (0,25 M) se puso en contacto a 70°C en el reactor con NaOH (relación molar NaOH/GLY= 2 mol/mol) y 200 mg del material catalítico, posteriormente el reactor fue presurizado con oxígeno

CATALIZADOR	Área Sup. (m ² /g)	Cu ICP (% p/p)	Si/Al ICP	B/L* FTIR
Cu-Y	685,36	3,38	2,40	1,21
Cu-ZSM-11	382,54	2,26	17,73	0,43
Cu-BETA	585,23	3,14	10,05	2,97
Cu-NHAc	235,81	3,01	-	2,07
Cu-CA	654,32	5,26	-	-

Tabla 1. Áreas superficiales de los catalizadores con cobre.

*B/L es la relación molar de los sitios ácidos Brønsted y Lewis, estos son los reportados a 400°C.

La Figura 2 muestra diferencias estructurales entre los soportes empleados. Los catalizadores Cu-ZSM-11 y Cu-BETA conservaron los patrones de difracción característicos de las estructuras zeolíticas, mientras que Cu-CA presentó un comportamiento predominantemente amorfo y Cu-NHAc exhibió reflexiones de menor intensidad, asociadas a la naturaleza del soporte. Estas diferencias estuvieron acompañadas por variaciones en el área superficial específica (Tabla 1), cuyos valores oscilaron entre 235,81 m²/g para Cu-NHAc y 654,32 m²/g para Cu-CA, siendo también elevados para Cu-BETA (585,23 m²/g), Cu-Y (685,36 m²/g) y Cu-ZSM-11 (382,54 m²/g). En conjunto, estos resultados evidencian que la naturaleza estructural y textural del soporte es distinta y podría desempeñar un papel importante en el comportamiento catalítico, además todos los soportes modificados, fueron estudiados a las mismas condiciones de trabajo, para con eso ver el efecto de la interacción del cobre y el soporte. Esta oxidación se llevó a 70°C con 10 Bares de Oxígeno como oxidante y una relación molar de NaOH/GLY=2.

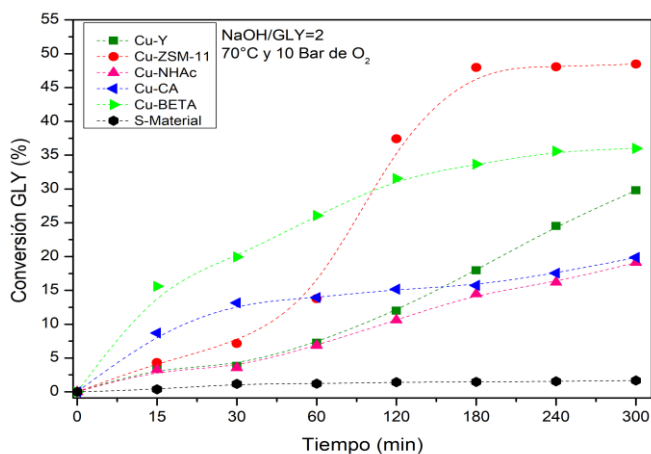


Figura 3 Conversión de GLY, con catalizadores de cobre sobre distintos soportes

La Figura 3 muestra la evolución de la conversión de glicerol a la temperatura 70°C en función del tiempo para los diferentes catalizadores con una carga metálica constante de 3% en peso de Cu. El comportamiento observado permite evidenciar que la naturaleza del soporte ejerce una influencia significativa sobre el desempeño catalítico del cobre. Entre los materiales evaluados, Cu-ZSM-11 presentó la mayor actividad catalítica, alcanzando una conversión cercana al 48 % luego de 300 minutos de reacción, puede decirse que la influencia de los sitios ácidos de Lewis predominantes en el soporte, pueden influir en la oxidación. El segundo mejor desempeño correspondió al catalizador Cu-BETA, con una conversión final próxima al 36 %, que a diferencia de Cu-ZSM-11, este material exhibió un incremento progresivo de la conversión durante toda la reacción, por su parte, Cu-Y alcanzó aproximadamente un 30 % de conversión, mostrando una actividad intermedia y un aumento prácticamente lineal a partir de los 60 minutos de reacción, y en el caso del carbón activado (Cu-CA), la conversión alcanzó aproximadamente 20% al finalizar la reacción. Este material presentó una actividad inicial relativamente elevada durante los primeros 60 minutos, seguida por un incremento más lento de la conversión. Finalmente, el catalizador basado en nanohebras (Cu-NHAc) presentó la menor actividad catalítica entre los materiales estudiados, alcanzando una conversión cercana al 19 % después de 300 minutos de reacción. La menor de las conversiones fue reportada, sin usar material catalítico, con conversiones de alrededor del 1% durante los 300 minutos estudiados.

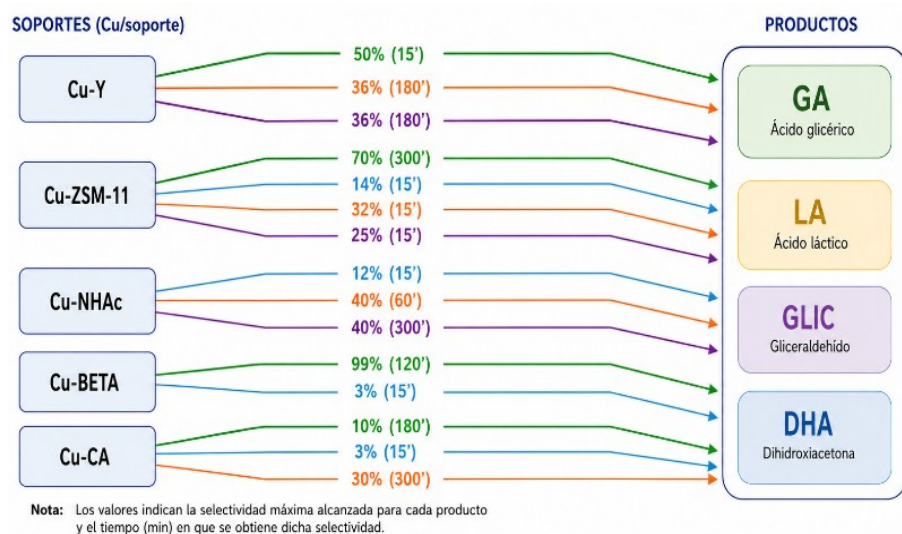


Figura 4. Distribución de selectividades con los diferentes soportes, de la oxidación del glicerol.

Respecto a la distribución de productos, en la figura 4 se observan particularidades en la selectividad según los distintos soportes empleados, lo que sugiere que la naturaleza del soporte y sus interacciones con el cobre son los principales factores responsables.

La distribución de productos obtenida con los diferentes catalizadores de cobre evidencia que la naturaleza del soporte tiene un efecto determinante sobre la ruta de oxidación del glicerol. El catalizador Cu-BETA mostró la mayor selectividad hacia GA (Conv 99% en 120 min). En contraste, Cu-ZSM-11

presentó una distribución más amplia de productos, con formación de GA (70%), DHA (14%), LA (32%) y GLIC(25%),

sugiriendo la presencia de diferentes rutas consecutivas de transformación debido a la interacción entre las especies de cobre y la estructura zeolítica.

Por otro lado, Cu-NHAc favoreció principalmente la formación de LA(40%) y DHA (12%), mientras que Cu-Y y Cu-CA mostraron una selectividad intermedia hacia GA y LA, evidenciando que las características ácido-base y la estructura del soporte modifican la orientación de la reacción. Debe mencionarse que se observó la presencia de OA con Cu-NHAc a los 15 min con selectividad de 18% y también este mismo compuesto a los 300 minutos con Cu-Y con 7%, al igual que presencia de FA en Cu-CA a los 300min con 10% de selectividad. En general, los resultados confirman que el soporte juega un papel clave en la modulación de la actividad del cobre, permitiendo dirigir la oxidación del glicerol hacia productos específicos, orientados por sus características fisicoquímicas, específicamente los sitios ácidos de Lewis que favorecen la conversión del GLY, y el área superficial.

Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó los materiales catalíticos, a los que se les incorporó 3% en peso de cobre empleando la misma fuente precursora (Acetato de cobre) mediante impregnación vía húmeda. En ellos fue posible observar líneas de difracción características en cada material por XRD, lo cual confirma la estructura de los materiales posterior a los tratamientos realizados, así como las áreas superficiales disponibles de los mismos, análisis elemental para confirmar la cantidad de cobre y los sitios ácidos.

Cu-BETA presentó la mayor selectividad hacia ácido glicérico (99% a los 120 min), seguido por Cu-ZSM-11 (70% a los 300 min), aunque este último también favoreció la formación temprana de LA, GLIC y DHA, evidenciando una mayor diversidad de rutas de reacción. Por su parte, Cu-Y mostró una distribución más equilibrada entre GA, LA y GLIC, mientras que Cu-NHAc y Cu-CA orientaron la reacción preferentemente hacia LA y GLIC, y hacia LA, respectivamente. Además, se detectaron productos de sobreoxidación (OA y FA), principalmente sobre Cu-ZSM-11 y Cu-NHAc, lo que sugiere que estos soportes favorecen rutas de oxidación más profundas del glicerol.

Los resultados evidencian que la naturaleza del soporte desempeña un papel determinante en la distribución de productos durante la oxidación del glicerol. Aun cuando todos los catalizadores contienen la misma carga nominal de cobre (3% p/p), se observaron diferencias significativas en la selectividad hacia GA, LA, GLIC y DHA, lo que indica que las propiedades del soporte modifican el comportamiento catalítico del cobre. Estas diferencias observadas sugieren que estudios adicionales de caracterización serán necesarios para establecer con precisión los mecanismos de interacción entre el cobre y el soporte.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta IA Gemini para su uso en la moderación y ordenamiento grafico de algunos de los datos. Confirmo que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 3–16. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.04.007>
- Checa, M., Nogales-Delgado, S., Montes, V., & Encinar, J. M. (2020). Recent advances in glycerol catalytic valorization: A review. In *Catalysts* (Vol. 10, Number 11, pp. 1–41). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal10111279>
- Kaminski, P. (2021). The application of copper-gold catalysts in the selective oxidation of glycerol at acid and basic conditions. *Catalysts*, 11(1), 1–22. <https://doi.org/10.3390/catal11010094>

- Li, S., Li, S., Wang, Y., Tang, C., Qiu, L., & Yu, S. (2024). Selective Oxidation of Glycerol to Lactic Acid Catalyzed by CuO/Activated Carbon and Reaction Kinetics. *ACS Omega*, 9(9), 10583–10591.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08845>
- Lu, C. L., Lv, J. G., Xu, L., Guo, X. F., Hou, W. H., Hu, Y., & Huang, H. (2009). Crystalline nanotubes of γ -AlOOH and γ -Al₂O₃: Hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology*, 20(21). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/21/215604>
- R.J. Gorte. (1999). What do we know about the acidity of solid acids? *Catalysis Letters*, 62, 1–13.
- Varma, R. S., & Len, C. (2019). Glycerol valorization under continuous flow conditions-recent advances. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 15, pp. 83–90). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.003>
- Z. Zhang, Y. W. J. X. (2001). Cu-exchanged zeolites for catalytic applications. *Catalysis Today*, 63, 287–294.